

激光烧蚀光谱 电感耦合等离子体质谱 联用技术应用进展

谭 靖 郭冬发* 张彦辉

(核工业北京地质研究院分析测试研究所, 北京 100029)

摘要 激光烧蚀光谱(LAS)分析技术是一种全光谱分析技术, 具有分析速度快、制样简单、成本低、设备紧凑、可远程、实时在线监测的特点, 但对痕量元素分析能力不足。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术则具有灵敏度高和多元素及同位素分析能力, 但对基体元素分析存在困难。将 LAS 和 ICP-MS 分析技术相结合构成 LAS-ICP-MS 联用分析技术, 可相互弥补 LAS 和 ICP-MS 技术的缺陷。介绍了近 10 年来 LAS-ICP-MS 联用技术的应用进展及发展趋势, 并详细阐述了近年来 LA-ICP-MS 分别在地质、矿冶、材料、环境监测以及其它分析领域的应用。

关键词 激光烧蚀光谱; 激光烧蚀电感耦合等离子体质谱; 应用进展

中图分类号: O 657. 63; TH 843 文献标识码: A 文章编号: 2095- 1035(2011) 03- 0016- 07

Review on Application of Laser Ablation Spectroscopy(LAS) Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS)

TAN Jing, GUO Dongfa, ZHANG Yanhui

(Analytical Laboratory, Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract Laser ablation spectroscopy (LAS) is an elemental analysis method that requires in principle only optical access to sample surface and can therefore be used as a real *in-situ* method. The advantages of LAS include fast speed of analysis, ease or absence of sample preparation, relatively low cost, and possibility to build portable instruments for real field analysis. However, its major restriction is poorer detection capabilities for trace elements compared to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). ICP-MS is a powerful tool for multi-element and isotopic analysis with high sensitivity and low detection limit. But it is difficult to analyze elements of the matrix using ICP-MS. Combination of LAS with ICP-MS can overcome the weaknesses of each technique. This paper gives a review on the application and developmental trend of LAS-ICP-MS especially in the fields such as geology, mining and metallurgy, material analysis, environment monitoring and biomedicine in last ten years.

Keywords LAS (LIBS); LA-ICP-MS; application

收稿日期: 2011-07-05 修回日期: 2011-07-27

基金项目: 中国核工业地质局资助项目(HD200801)

作者简介: 谭靖, 女, 博士研究生, 从事激光光谱与质谱技术研究。E-mail: jing_t@live.com

通讯作者: 郭冬发, 男, 研究员级高级工程师, 博士生导师, 从事核地质分析测试技术研究。E-mail: guodongfa@263.net

1 前言

激光烧蚀光谱(LAS、LIBS)技术是近20年来光谱领域发展起来的一种崭新的分析手段。该技术利用聚焦强激光束激发样品靶面,产生高温等离子体,通过测定等离子体冷却过程中发射光谱的波长和强度来进行元素定性、定量分析。该技术不需要对样品进行繁琐的化学处理,对样品破坏小,具有快速、实时、可远程监测等特点,广泛应用于环境^[1-5]、地质^[6]、冶金^[7]、燃料能源^[8-9]、核工业^[10-13]、材料^[14-17]、生物医药^[18-19]等领域;但激光烧蚀光谱技术对于痕量元素的分析能力不足。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术是一种公认的、强有力的高灵敏度、多元素及同位素分析技术。但对固体样品而言,ICP-MS技术通常是先将其消解,后转入溶液,容易造成样品污染和易挥发组分的丢失;同时,水溶液的存在增加了干扰和氧化物的产生。

将LAS与ICP-MS分析技术相结合构成LAS-ICP-MS,可充分发挥两种技术的优势,形成实用的互补测试技术。LAS可用来定性、定量分析样品中的主量元素和可能存在的干扰;LA可直接、快速将固体样品直接引入ICP,避免湿法消解样品的种种困难和缺点,消除水和酸所致的多原子离子干扰,从而提高进样效率,增强ICP-MS的实际检测能力^[20];ICP-MS可用于准确测定元素含量或同位素比值。LAS-ICP-MS联用技术展现出良好的应用前景。

国内外对于LAS与ICP-MS的联用技术报道很少,仅有几篇文章对LIBS与LA-ICP-MS联用技术及各自的分析能力进行了比较阐述。Meissner等^[21]对含有KBr和两种氧化物的固体基质中痕量金属元素的LIBS与LA-ICP-MS同时分析结果进行了比较。实验表明,LIBS定量分析的最大难点是由基体效应和自吸收引起,样品制备对于分析结果影响不大,常规分析相对标准偏差<10%,检测限可达 μg 量级^[22];LA-ICP-MS通常情况下检测限更低,定量结果更准确,可准确测定 μg 级以下的金属元素,但分析结果受样品制备影响大。在某些情况下,LIBS可以成为LA-ICP-MS很好的补充技术。Latkoczy等^[23]采用LIBS与LA-ICP-MS技术同时分析镁基合金工业样品中的主量及痕量元素的分布情况,对死时间、脉宽、不同气氛(空气,氦气,氩气)、激光波长、束斑直径及激发次数等基本参数对激光诱导等离子体的影响进行了优化实验。实验表明,

该联用技术可用于工业样品微米区域内的主量及痕量元素分布图象快速分析,也可用于元素同位素比值分析;在不久的将来,LAS-ICP-MS将成为研究LIBS过程基本参数机理的理想诊断工具:可通过实验ICP-MS中激光烧蚀产生粒子的响应与相应的激光烧蚀过程中发射光谱信号来研究激光烧蚀过程中的分馏效应;也可用于不同激光诱导等离子体随时间、空间发展变化及烧蚀产生粒子间的相互作用研究。

LAS与ICP-MS联用技术实际上是LAS与LA-ICP-MS技术的复合,随着新仪器的开发、基础理论的深化及各种技术的改进,极大推动了LAS与LA-ICP-MS技术的应用发展。对于LAS技术的应用进展,马艺闻等^[24]作了详细的报道。近年来,有关LA-ICP-MS技术的应用报道,主要集中在地质、矿冶、材料分析、环境污染监测、生物、医药等领域,对此作了分类综述,更早的评述资料可参考文献^[20, 25-28]。

2 LA-ICP-MS的应用领域

2.1 地质、矿冶分析

LA技术高空间分辨(μm)进样与ICP-MS高灵敏度的痕量元素分析技术结合,使LA-ICP-MS具有快速、实时、多元素同时测量的特点,广泛应用于地质、矿冶分析领域。如在地球科学领域,LA-ICP-MS已被广泛用于地质样品整体分析,矿物微区分析,单颗粒锆石U/Pb, Pb/Pb地质定年研究及单个流体包裹体成分等研究。岩石矿物尤其是没有基体匹配标准物质的岩石矿物中痕量、超痕量元素分析研究报道^[29]很多。LA-ICP-MS用于地球年代学分析(锆石中U/Tb/Pb系列)^[30-38],分析结果与二次离子探针质谱(SHRIMP)、热电离质谱(TIMS)具有较好的一致性;虽然LA-ICP-MS分析精度没有前两者高,但LA-ICP-MS在分析大通量样品中优势显著。Zhaoshan Chang等^[39]采用ThermoFinnigan Element2双聚焦ICP-MS与New Wave Research UP-213组成的LA-ICP-MS系统,测量5个已知年龄(约1800~50 Ma)的锆石标本年龄,来检验该技术的重现性、精密度与准确度。烧蚀坑直径为30~40 μm ,校正激光诱导随时间的分馏、静态分馏的影响,评估单次测量结果,精密度和准确度优于4%⁽²⁰⁾,标准的测量不确定度是总不确定度的最大来源,与TAMS测定的年龄相比较,准确度偏差大约为1%。LA-ICP-MS应用于流体包裹体成分分析,

对研究流体及岩石物理化学机制、矿物形成过程研究具有重要意义。MURRAY M. ALLAN^[40]等采用 193 nm 的 ArF 准分子激光器和四极杆 ICP-MS(装配有八极杆碰撞池以去除 Ar 基干扰)对人工模拟的多元素包裹体进行分析, Na 是内标。K, Rb, 和 Cs 的 RSD ≤ 15%; Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Cu, Zn 和 Cl 的 RSD ≤ 30%; 大部分元素的 RSD ≤ 15%; 检测限随包裹体容量变化, 但对于大多数元素来说为 1~100 μg/g; 这些分析结果与以前的研究数据吻合; 并证明, 在分析区域外, 包裹体的大小和深度对分析结果的精密度和准确度影响不大。TORSTEN GRAUPNER^[41]等采用商用 Merchantek 266 nm Nd: YAG LA-ICP-MS 系统对德国 Zinnwald 的 Sn 矿床中石英流体包裹体进行微区分析, 15 种元素(Li, Na, K, Mg, Fe, As, Rb, Sr, Sn, Ba, Mo, U, W, Mn, Pb) 测量值与其它文献相同分析点的参考值一致。首次分析数据评估表明, 含 Sn 流体中, 高温包裹体(Th: 400~370 °C)含有高含量的 Fe, Na, Sn。高温流体包裹体到低温二次包裹体盐分的降低很可能反映了岩浆流体被外部流体稀释的趋势。

ALAN E. KOENIG^[42]对 LA-ICP-MS 技术在美国地质调查矿床研究中的应用作了介绍: 研究对象包括地化参考物、地质相关参考物和大量沉积参考物, 取得满意结果。稀土元素(REE)的化学属性使它很适合地质中对岩石历史的研究, Helene Bratz^[43]采用 LA-ICP-MS 分析了三种 REE 参考物质, 分析结果相对标准偏差 2%~14% (主量元素 3%~8%), 并与 X 射线荧光光谱(XRF)和文献参考值相比较, 主量元素及一些痕量元素具有很好的一致性; 与其它常规稀土分析方法相比, LA-ICP-MS 技术避免了样品溶解、分离的耗时, 节约了分析成本。张彦辉等^[44]利用 LA-ICP-MS 法快速测定地质样品中铌钽锆铪等难溶元素, 取得满意结果。近来, 沉积物中痕量元素指纹识别, 包括磁铁矿^[45]、黄铁矿^[46]、沥青^[47]和石英^[48]等, 快速甄别矿物相关物质, 岩石矿物痕量元素成像, 以及标准物质研究得到了广泛关注。

2.2 材料分析

由于 LA-ICP-MS 技术测试对象几乎涵盖所有元素, 因而广泛应用于固体、液体和气体等各种材料的成分分析, 尤其是低含量、难溶材料或其他原料、陶瓷以及高端光学器件的末端产品分析方面^[49~51]。与其他材料分析方法(AAS, ICP-OES, ICP-MS)相

比, LA-ICP-MS 不需要繁琐的样品处理, 减少了过程污染与有害试剂使用, 提高了分析效率。而且 LA-ICP-MS 技术凭借其快速、多元素同时测量, 分析结果在可接受水平等特点, 在研究不同类型样品微区元素分布方面得到了越来越多的应用, 可以与 XRF 或二次离子质谱(SIMS)等专用仪器相媲美。潘炜娟^[52]建立了 LA-ICP-MS 法测定塑料中铅、镉、铬、汞等有毒有害元素的方法, 以聚丙烯标准物质及其空白片作校准曲线, 直接分析了各种实际塑料样品。该法样品处理简单、操作方便快速、结果可靠, 满足日常检测要求。考察了单点和线扫描两种激光剥蚀方式的行为。以方法的灵敏度和稳定性为原则, 逐级优化了激光剥蚀过程中激光功率、脉冲频率、剥蚀孔径、扫描速率、散焦距离以及 ICP-MS 中的 RF 功率、采样深度和载气流量等工作参数。方法测定结果与等离子体发射光谱(ICP-AES)法测定值基本吻合, Pb、Cd、Cr、Hg 的检出限分别为 0.002、0.001、0.08、1.5 mg/kg。

2.3 环境监测

随着工业、城市污染的加剧和农用化学物质的过度使用, 环境污染特别是重金属污染问题得到了广泛关注。LA-ICP-MS 技术以其制样简单、破坏性小、多元素同时快速分析的特点, 广泛应用于土壤、水及空气等环境污染方面的监测。美国地质调查中^[53], 采用 LA-ICP-MS 对于矿井排水区的树木年轮进行分析。假设可被树木木质部吸附的元素在特定年限内被吸附固定, 通过测定不同年轮内元素的含量, 可以判断元素被固定的时间以及判断废弃矿区对周围环境元素水平的影响。Luis Arroyo 等^[54]采用 LA-ICP-MS 快速测定土壤和沉积物中的元素, 并与常见酸消解方法试验结果进行比较。分析结果表明, LA-ICP-MS 与 ICP-OES, ICP-MS 的分析结果在 95% 置信区间内保持一致; 对采自南弗罗里达大学的 48 个沉积物样品进行 LA-ICP-MS 筛选分析, 以此来评估 LA-ICP-MS 技术在环境诊断分析中的应用。使用 A1 结合非参数相关测试以及主成份分析手段, 比较 LA-ICP-MS 与常规部分溶解 ICP-MS 方法的结果, 标准物质全流程 RSD 为 8%~15%, 样品 < 10%。H. Sela 等^[55]采用双聚焦 ICP-MS 测定了单根头发中基本元素 Zn、Fe、Cu 及有毒元素 Cr, Pb 和 U, 并将结果与四极杆 ICP-MS 消解溶样相比较, 数据吻合; 比较 LA-ICP-MS(附加超声雾化)外标法、内标加入法和同位素稀释法对某人生活环境改变前后头发中铀元素的分析

结果, 单根头发中的铀含量随着饮用水中铀含量 $2000\sim30\text{ ng/L}$ 的降低而降低, 由 212 ng/g 降至 18 ng/g 。LA-ICP-MS 在环境监测分析中表现出良好的应用潜力。

2.4 生物医学分析

在生命科学中, 金属(必需的、有益的、有害的)、非金属以及生物组织中的非金属的分布与生命体健康密切相关。过去几年中, LA-ICP-MS 作为一种强有力的能量分析技术, 迅速应用于生物医学分析领域。其中, LA-ICP-MS 成像技术应用广泛, J. Sabine Becker 等^[56]对 LA-ICP-MS 生物成像技术的发展、应用做了详细报道。LA-ICP-MS 可以快速提供脑部组织薄切片微区范围内的某种元素的分布信息(Feldmann, Kindness, & Ek, 2002; Ghazi et al., 2002; Kindness, Sekaran, & Feldmann, 2003; Becker et al., 2005b, 2007b, 2008d; Hutchinson et al., 2005; Zoriy et al., 2008a; Austin et al., 2009), 检测限低于 $\mu\text{g/g}$, 为进一步了解许多脑部疾病的发生、发展提供了分析手段。LA-ICP-MS 对生物切片中必需和有毒元素成像分析, 可以对元素的分布、迁移过程、生物药效率以及可能的污染进行研究。在生态病理学研究中, 最小取样分析技术是保证实验动物暴露污染可持续评测的首要条件, LA-ICP-MS 技术在该领域显示出优越性。Jackson 等^[57]采用 LA-ICP-MS 分析水蛇尾部切片, 这些水蛇被喂食含有低、中、高含量的 As、Se 和 Sr 元素的鱼达 2 a。该分析结果与将剩余的水蛇尾部薄片酸消解、均一化处理后用 ICP-MS 分析的结果相比, 具有一致性。J. Kaiser^[58]等对向日葵叶子平方厘米区域中的 Pb、Mg、Cu 的富集做了 LIBS、LA-ICP-MS 成像技术研究, 空间分辨率为 $200\text{ }\mu\text{m}$, 分析结果与原子吸收光谱(AAS)、薄层色谱(TLC) 相比具有一致性, 适用于大量样品中多元素的快速分析。

2.5 其它

LA-ICP-MS 也被用于工业控制、宝石鉴定^[59]、法庭鉴定^[60-61]等领域。Stefan Becker^[62]等对于 LA-ICP-MS 技术应用于法医领域玻璃碎片分析进行了介绍, 总结该技术在法医领域中应用的优势并对某种新的玻璃标准物质进行分析, 几乎所有元素的 RSD<10%, 证明了 LA-ICP-MS 技术在法庭玻璃碎片或其它领域中优越的快速分析能力。

3 结语

激光烧蚀技术作为一种适用于多种类型样品的

引入方法, 与干扰少、灵敏度高的 ICP-MS 联用^[63], 开拓了质谱分析技术的新领域。固体进样减少了繁琐的样品制备过程, 不仅省时且减少了污染的可能, 并避免了溶液制备中的稀释效应, 对降低检出限有利, 而引入等离子体的干气溶胶使得质谱干扰较湿法更少。将 LAS 与 ICP-MS 分析技术相结合构成 LAS-ICP-MS, 可充分发挥两种技术的优势, 形成实用的互补测试技术。随着仪器结构性能的改善、对烧蚀过程及分馏效应机理的深入了解和各种校正方法的研究应用, LAS-ICP-MS 作为一种高灵敏度、高精度的元素分析技术, 以及能够提供多维的、高分辨信息的原位微区分析技术, 将在痕量元素定量分析及空间分布分析中占据重要的地位。

参考文献

- [1] 姜劲锋, 徐鸿志, 郭伟, 等. 粉末压饼 LA-ICP-MS 测定土壤样品中微量元素[J]. 分析试验室, 2007, 26(1): 20-24.
- [2] 王建伟, 张娜珍, 侯可勇, 等. LIBS 技术在土壤重金属污染快速测量中的应用[J]. 化学进展, 2008, 20(7/8): 1165-1171.
- [3] Gottfried J L, De Lucia F C, Munson C A, et al. Laser induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges and future prospects[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395(2): 283-300.
- [4] Burakov V S, Raikov S N, Tarasenko N V, et al. Development of a laser-induced breakdown spectroscopy method for soil and ecological analysis (review) [J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2010, 77(5): 595-608.
- [5] Gaudioso R, Aglio L D, De Pascale O, et al. Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results[J]. Sensors, 2010, 10(8): 7434-7468.
- [6] Visentini U, Cristoforetti G, Legnaioli S, et al. Accurate measurement of magnesium content in alpha-olefins by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique [J]. OPTOELECTRONICS LETTERS, 2007, 3(3): 022-026.
- [7] Arne B, Bjork T. 激光诱导击穿光谱技术对冶金样品中钢及炉渣的同时分析[J]. 冶金分析, 2009, 29(2): 8-13.
- [8] Ferioli F, Buckley E G. Measurements of hydrocarbons using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Combustion and Flame, 2006, 144: 435-447.
- [9] 谢承利, 陆继东, 李鹏艳, 等. 激光诱导击穿光谱法分析燃煤的灰成分[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(2): 329-332.
- [10] Applied Photonics Limited. Remote characterisation of

- high-level radioactive waste at the THORP nuclear reprocessing plant. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). <http://www.appliedphotonics.co.uk/PDFs/002-Thorp-basket-handling-cave.pdf>.
- [11] Applied Photonics Limited. Identification of materials within spent fuel cooling ponds using LIBS Probe with a submersible remote probe. <http://www.appliedphotonics.co.uk/PDFs/004-Underwater-LIBS.pdf>.
- [12] Applied Photonics Limited. In-situ compositional analysis of economiser tubes within the Sub-Boiler Annulus of an AGR pressure vessel. Presented at: LIBS 2002, September 25-28, 2002, Orlando, Florida, USA. <http://www.appliedphotonics.co.uk/pdfs/005-analysis-of-sba-economiser-tubes.pdf>.
- [13] Whitehouse A I, Young J, Evans C P, et al. Remote compositional analysis of spent-fuel residues using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. WM'03, February 23-27, 2003, Tucson, Arizona.
- [14] Bridge C M, Powell L J, Steele K L, et al. Characterization of automobile float glass with laser-induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Applied Spectroscopy. 2006, 60(10): 1184-1187.
- [15] Death D L, Cunningham A P, Pollard L J. Multi-element analysis of iron ore pellets by Laser-induced Breakdown Spectroscopy and Principal Components Regression. Spectrochimica Acta: Part B, 2008, 63: 763-769.
- [16] Herrera K K, Tognoni E, Gornushkin I B, et al. Comparative study of two standard-free approaches in laser-induced breakdown spectroscopy as applied to the quantitative analysis of aluminum alloy standards under vacuum conditions [J]. Anal At Spectrom, 24, 2009: 426-438.
- [17] Weritz F, Taffe A, Schaurich D, et al. Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23: 275-283.
- [18] Kumar A, Yueh F U, Singh J P, et al. Characterization of malignant tissue cells by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Appl Opt., 2004, 43(28): 5399-5403.
- [19] Singh V K, Singh V, Rai A K, et al. Quantitative analysis of gallstones using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Optics, 2008, 47(31): G38-G47.
- [20] 罗彦, 胡圣虹, 刘勇胜, 等. 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, 2001, 29(11): 1345-1352.
- [21] Meissner K, Lippert T, Wokaun A, et al. Analysis of trace metals in comparison of laser-induced breakdown spectroscopy with LA-ICP-MS [J]. Thin Solid Films, 2004, 453-454: 316-322.
- [22] Yamamoto K Y, Cremers D A, Ferris M J, et al. Detection of Metals in the Environment Using a Portable Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Instrument Appl [J]. Spectrosc. 1996, 50 (2): 222-233.
- [23] Latkoczy C, Ghislain T. Simultaneous LIBS and LA-ICP-MS analysis of industrial samples [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006, 21: 1152-1160.
- [24] 马艺闻, 杜振辉, 孟繁莉, 等. 激光诱导击穿光谱技术应用动态 [J]. 分析仪器, 2010 (3): 9-14.
- [25] Guther D, Jackson S E, Longerich H P. Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers [J]. Spectrochim Acta: Part B, 1999, 54: 384-409.
- [26] Durrant S F. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects [J]. Anal. At. Spectrom., 1999, 14: 1385-1403.
- [27] Chu Zhuyin, Sun Min, Zhou Xinhua. 激光探针等离子体质谱技术及其在地球科学中的应用 [J]. Rock and Mineral Analysis, 1998, 17 (2): 152-158.
- [28] 胡净宇, 王海舟. 激光烧蚀进样电感耦合等离子体质谱分析技术的进展及应用 [J]. 冶金分析, 2004, 24(1): 29-36.
- [29] Günther D, Hattendorf B. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24 (3): 255-265.
- [30] Chang Z S, Verwoort J D, McClelland W C, et al. U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2006 (7): Q05009.
- [31] Cocherie A, Robert M. Laser ablation coupled with ICP-MS applied to U-Pb zircon geochronology: A review of recent advances [J]. Gondwana Research, 2008, 14: 597-608.
- [32] Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, et al. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to in situ U-Pb zircon geochronology [J]. Chemical Geology, 2004, 211: 47-69.
- [33] Kosler J, Tubrett M N, Sylvester P J. Application of laser ablation ICPMS to U-Th-Pb dating of monazite [J]. Geostandards Newsletter, 2001, 25: 375-386.
- [34] Li J W, Deng X D, Zhou M F, et al. Laser ablation ICP-MS titanite U-Th-Pb dating of hydrothermal ore deposits: A case study of the Tonglushan Cu-Fe-Au skarn deposit, SE Hubei Province, China [J]. Chemical Geology, 2010, 270: 56-67.

- [35] Liu X M , Gao S, Diwu C R, et al. Simultaneous *in situ* determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20 μm spot size[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52: 1257-1264.
- [36] Sylvester P (ed) . Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: current practices and outstanding issues[J]. Mineralogical Association of Canada, Short Course, 2008, 40: 341-348.
- [37] Wu F Y, Yang Y H, Marks M, et al. In situ U-Pb, Sr, Nd and Hf isotopic analysis of eudialyte by LA-(MC)-ICP-MS[J]. Chemical Geology, 2010, 273(1-2): 28-34.
- [38] Yuan H L, Gao S, Liu X M, et al. Precise U-Pb age and trace element determinations of zircon by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2004, 28: 353-370.
- [39] Zhao S C, Vervoort J D, McClelland W C, et al. U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS[J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2006, 7: 14.
- [40] Allan M, Yardley W D, Forbes L J, et al. Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions[J]. American Mineralogist, 2005, 90: 1767-1775.
- [41] Graupner T, Bratz H, Klemd R. LA-ICP-MS micro-analysis of fluid inclusions in quartz using a commercial Merchantek 266 nm Nd: YAG laser: a pilot study. European Journal of Mineralogy[J]. 2005, 17(1): 93-102.
- [42] KOENIG A E. A summary of LA-ICP-MS for mineral deposit research at the US Geological Survey. 2010, <http://goldschmidt.info/2010/abstracts/finalPDFs/A526.pdf>.
- [43] Bratz H, Klemd R. Analysis of Rare Earth Elements in Geological Samples by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). Agilent Technologies, 2002, <http://www.chem.agilent.com>.
- [44] 张彦辉, 郭虹, 薛丽丽, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)法快速测定地质样品中铌钽锆铪等难溶元素[M]. 中国质谱学会无机、同位素、仪器与教育委员会联合学术年会会议论文集, 2009.
- [45] Nadoll P, Koenig A E, Mauk J L. Geoanalysis 2009, Abstract Book and Final Programme, 2009.
- [46] Graham G E, Kelley K D, Slack J F, et al. Trace elements in Zn-Pb-Ag deposits and related stream sediments, Brooks Range Alaska, with implications for Tl as a pathfinder element[J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2009, 9(1): 19-37.
- [47] Emsbo P, Koenig A E. Discovery and significance of gold rich bitumen in the Rodeo Deposit northern Carlin Trend, Nevada[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement, 2005, 69(10): 123.
- [48] Emsbo P, Koenig A E. Transport of Au in petroleum: evidence from the northern Carlin trend, Nevada. 2007 9th, Biennial SGA Meeting Proceedings.
- [49] Becker J S. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science[J]. Spectrochim. Acta: Part B, 2002, 57(12): 1805.
- [50] Koch J, Feldmann I, Hattendorf B, et al. Trace element analysis of synthetic mono- and polycrystalline CaF₂ by ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry at 266 and 193 nm[J]. Spectrochim. Acta: Part B, 2002, 57(6): 1057-1070.
- [51] Becker J S, Dietze H J. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2003, 228(2-3): 127-150.
- [52] 潘炜娟. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS) 技术及其在固体材料分析中的应用研究[D]. 宁波大学硕士论文, 2009.
- [53] Anchorage A K. Laser Ablation ICP-Mass Spectrometry-A New Tool for Analyzing Metals in Tree Rings. U. S. Geological Survey. 2004 3, <http://pubs.usgs.gov/fs/old/2004/3031/fs-2004-3031.pdf>.
- [54] Arroyo L, Trejos T, Hosick T, et al. Analysis of Soils and Sediments by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS): An Innovative Tool for Environmental Forensics[J]. Environmental Forensics, 2010, 11(4): 315-327.
- [55] Sela H, Karpas Z, Zoriy M, et al. Biomonitoring of hair samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2007, 261(2-3): 199-207.
- [56] Becker J S, MZoriy M, Matusch A, et al. Bioimaging of metals by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)[J]. Mass Spec Rev., 2010, 29(1): 156-175.
- [57] Jackson B P, Hopkins W A, Baionno J. Laser Ablation-ICP-MS Analysis of Dissected Tissue: A Conservation-Minded Approach to Assessing Contaminant Exposure [J]. Environ. Sci. Technol, 2003, 37(11): 2511-2515.
- [58] Kaisera J, Galiov b M, Novotny 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, 2009, 64(1): 67-73.
- [59] Breeding C M. Using LA-ICP-MS analysis for the separation of natural and synthetic amethyst and citrine. © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- News from Research, 2009-7-31, <http://www.gia.edu/research/resources/news-from-research/LA-ICP-MS-quartz.pdf>.
- [60] Becker S, Langer W, Wohlwend C. Paint & Glass: A Review, 2001-2004: 85-124.
- [61] Almirall J R, Trejos T. Advances in the Forensic Analysis of Glass Fragments with a Focus on Refractive Index and Elemental Analysis [J]. Forensic Science Review, 2006, 18(73): 74-96.
- [62] Becker S, Weis P. Laser Ablation ICP-MS in Forensic Glass Analysis: A Decade of Experience, 2007, <http://projects.nfstc.org/trac/docs/final/Becker.pdf>.
- [63] 冯先进, 屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 46-52.

《中国无机分析化学》投稿简章

《中国无机分析化学》主要报道无机分析化学科研成果和工作动态, 交流无机分析化学科研经验, 服务无机分析化学的技术推广和科研生产, 促进无机分析化学工作人员素质提升, 推动无机分析化学技术行业发展和进步。本刊包括岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、技术交流、综述评论、信息之窗等栏目。

1 字数要求

- 1.1 各领域的研究报告是具有较高学术价值的分析测试研究成果, 一般 6000 字(包括图表等, 下同)以下。
- 1.2 经验及技术交流是在前人研究基础上具有创造性的研究成果, 一般 5000 字以下。
- 1.3 仪器装置及实验技术主要报道新仪器的研制、性能和应用以及各领域中实用性强的分析测试实验技术, 一般 4000 字以下。
- 1.4 综述评论国内外分析测试理论、方法和仪器的新进展和发展趋势, 撰稿人应有自己的观点及工作, 且在参考文献中须有自己的文献, 参考文献以近年发表的文献为主, 既要注意进展也要提出导向性意见, 一般 8000 字以下。

2 来稿要求

- 2.1 原始论文应具有创新性或重大进步的科研成果, 或具有显著实用价值的技术和经验。要求来稿论点明确, 实验数据系统、完整、准确, 文字简练、标点规范、术语准确。
- 2.2 全文包括正文、图、表、参考文献和中英文摘要。英文摘要最好详于中文摘要, 以便国际交流和收录, 并给出与中文一致的关键词。第一页下方注明论文的“基金项目”名称及编号; 第一作者的“作者简介”(包括: 姓名、出生年、性别、职称、从事的主要工作、E-mail 地址和电话)。并注明通讯联系人及联系方式。
- 2.3 文中插图按规范认真描绘, 图中坐标、标目、标量值应准确、齐全。纵横坐标标目使用法定的符号及单位, 置于坐标外侧居中。插图于正文相应处。文中表格一律采用三线制列出。
- 2.4 文中使用的名词术语、计量单位应按国家标准规范书写。

3 注意事项

- 3.1 根据我国《著作权法》, 论文的著作权属于作者, 文责自负; 其他版式设计、出版等权利属于编辑部。编辑部可对来稿作文字的、技术性修改, 如有内容得重大删改, 将同作者商榷。文章刊登后, 其著作权使用费将与稿酬一并付给作者。
- 3.2 编辑部收到作者的稿件后, 立即送有关专家评审。一般在 2 个月内函告评审结果。作者收到稿件审理意见后, 应根据评审意见对原文进行修改或补充工作或对评审意见加以说明, 修改稿连同原稿应在限定时间内寄回编辑部, 或将电子版以 E-mail 形式送至编辑部。未与编辑部协商, 不得再将稿件另投他处。稿件若未被录用, 编辑部将及时通知作者, 原稿恕不退还, 请作者自留底稿。
- 3.3 凡录用的稿件, 一般在 6 个月左右刊出。接到本刊录用单和应付版面费通知单的作者, 请立即支付稿件审理费及版面费。

- 3.4 为扩大刊物影响, 加强科技交流, 本刊将同意国内外检索期刊、中国学术期刊(光盘版)、《中国期刊网》(CNKI)、万方数据—数字化期刊群和《中文科技期刊全文数据库》等电子刊物免费摘引或转载本刊所载论文, 作者投往本刊的稿件视为同意上述出版物摘引。

4 投稿方式

请登录本刊网站(<http://zgwjfxhx.bgrimm.cn>)在线投稿。本刊优先处理网上在线投稿, 暂时也接受 E-mail 信箱投稿。