

## ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ СТЕКЛА И СТАЛИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ЛА-ИСП-МС АНАЛИЗА

**С.М. Черноножкин, А.И. Сапрыкин**

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН  
633090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3  
saprykin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 4 мая 2011 г.

Проведено исследование влияния параметров излучения на относительные чувствительности определения элементов-примесей при анализе стеклянной и стальной матриц методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в сочетании с лазерной абляцией. Показано, что коэффициенты относительной чувствительности элементов-примесей при изменении плотности мощности лазера зависят не только от их физико-химических свойств (температура плавления, летучесть, потенциал ионизации и др.), но и от особенностей лазерной абляции исследуемых материалов. Геометрия образующихся кратеров наглядно демонстрирует различие процессов теплопередачи энергии излучения лазера при воздействии на стальную и стеклянную матрицы.

**Ключевые слова:** химический анализ, масс-спектрометрия, индуктивно связанная плазма, лазерная абляция.

**Черноножкин Степан Михайлович – аспирант Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.**

**Область научных интересов – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором.**

**Количество опубликованных работ – 2.**

**Сапрыкин Анатолий Ильич – доктор технических наук, доцент по специальности, заместитель директора Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.**

**Область научных интересов – аналитическая химия высокочистых веществ и функциональных материалов.**

### Введение.

В настоящее время лазерная абляция (ЛА) это метод, который используют для микро-пробоотбора твёрдых веществ с целью последующего масс-спектрометрического анализа с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ИСП-МС) и, реже, в сочетании с атомно-эмиссионной спектрометрией (ИСП-АЭС). Сущность пробоотбора с помощью ЛА состоит в следующем: поверхность исследуемого твёрдого образца подвергается воздействию лазерного импульса с плотностью мощности  $n \cdot 10^6 - n \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>, в результате чего образуется твёрдый аэрозоль, который транспортируется потоком газа (обычно Ar или He) в индуктивно связанную плазму (ИСП). Серия высокочастотных лазерных импульсов обеспечивает представительность пробоотбора образца.

Наиболее серьёзным ограничением применения масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в сочетании с лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) считается элементное фракционирование, под которым обычно

понимают изменение коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ) элементов при количественном анализе [1, 2]. Очевидно, что в данном случае элементное фракционирование является суммой воздействия всех дискриминационных эффектов, возникающих в процессе абляции пробы [3], транспорта аэрозоля [4], а также его атомизации и ионизации в ИСП [5]. Процессы, происходящие при отборе пробы методом лазерной абляции, а также сам механизм образования аэрозоля до сих пор остаются не до конца понятыми [6]. Авторы работы [7] выделяют пять основных механизмов образования аэрозоля при лазерной абляции. Также стоит отметить работу [8], в которой описывается принципиальное изменение процессов при переходе к фемтосекундным лазерным импульсам. Существенное влияние на абляцию и результаты анализа оказывают параметры лазерного пробоотбора – длина волны лазера [9, 10], продолжительность импульса [11, 8], плотность мощности лазера, поток газа, характер и скорость потока транспортирующего газа [12].

С другой стороны, процессы, происходящие при лазерной абляции, существенно зависят от основных физических характеристик анализируемых твердых образцов (коэффициент поглощения и отражения излучения, температура плавления, теплопроводность [6, 7, 13], кристаллическая структура и др.), которые изменяются в широком диапазоне, что зачастую делает невозможным получение количественных данных. Из-за существенных матричных влияний на результаты определений единственным способом получения достоверных результатов в настоящее время является использование стандартов с максимально близким к исследуемому образцам матричным составом. Наиболее часто метод ЛА используется для анализа геологических образцов [14], и именно в этой области произведено много синтетических стандартных образцов, что позволяет получать достаточно надежные количественные данные. Однако существуют и другие способы обойти влияние материала образца – например, перевод проб в стеклянную матрицу сплавлением с тетраборатом лития [15, 16], или градуировка по аэрозолям, полученным распылением водных стандартных образцов [17, 18, 19].

Вследствие разницы физических свойств, стекло и металл имеют различное время установления локального термического равновесия в процессе воздействия наносекундного лазерного импульса [7], что приводит к принципиальному отличию механизмов протекания лазерной абляции этих материалов. В работах [20, 21] показаны существенные различия в поведении стёкол и металлов при лазерной абляции. В основе различия лежит образование разных по размерному распределению, форме и структу-

ре аэрозолей в результате плавления металлических образцов.

Целью данной работы было изучить влияние плотности мощности на относительные ИСП-МС чувствительности элементов-примесей при анализе стекла и стали, обусловленные характерными особенностями лазерной абляции этих матриц.

## Экспериментальная часть

**Аппаратура.** В настоящей работе использовалась Nd:YAG установка для лазерной абляции UP-213 производства «New Wave Research» с длиной волны лазера 213 нм. Все измерения выполнены на ИСП масс-спектрометре ELEMENT фирмы Finnigan Mat (Германия) в аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН. Операционные параметры масс-спектрометра и лазерной приставки указаны в табл. 1.

Микрофотографии кратеров были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi-3400, в режиме регистрации обратно-рассеянных электронов. Энергия падающих электронов составляла 20 кэВ. Образцы были наклонены на угол 45°.

Также кратеры исследовали при помощи атомно-силового микроскопа Solver Pro (NT-MDT) в полуконтактном режиме, скорость сканирования 13.73 мкм/с, шаг сканирования 133.77 нм.

**Материалы.** В ходе работы были исследованы два стандартных образца состава (СО): стеклянный образец NIST-611, а также стандартный образец стали ВНИИСО 464. В табл. 2 указаны содержания в стандартах элементов,

Таблица 1

Операционные параметры ИСП масс спектрометра и лазера

Параметры ИСП масс спектрометра	
Мощность генератора	1250 Вт
Отражённая мощность	10 Вт
Рабочий газ ИСП	Аг
Охлаждающий поток аргона	14 л/мин
Плазмообразующий поток аргона	0.9 л/мин
Пробоподающий поток газа (смесь Аг и Не)	1.2 л/мин + 0.3 л/мин
Разрешение (М/ΔМ)	300
Тип сканирования	электрическое
Количество сканирований массового диапазона	50
Детектирование	аналоговое + цифровое
Параметры лазерной приставки	
Длина волны лазера	213 нм
Пробоподающий газ	Не
Поток пробоподающего газа	300-400 мл/мин
Плотность мощности лазера	$1.5 \cdot 10^7 - 5.28 \cdot 10^8$ Вт/см <sup>2</sup>
Частота лазерных импульсов	20 Гц
Продолжительность импульса	3-5 нс
Диаметр лазерного луча	30 – 100 мкм

Таблица 2

Содержание элементов в стандартных образцах, мкг/г (ppm)

CO	Ti	V	Cr	Ni	Nb	Mo
NIST 611	434	442	405	485	419	410
ВНИИСО 464	2 050	7 890	89 500	121 000	6 780	6 950

которые были выбраны для исследования. Выбор элементов обусловлен тем, что их содержание аттестовано в обоих СО.

### Проведение измерений

Образцы стекла и стали помещали в камеру абляции без предварительной обработки. В качестве пробоподающего газа в ячейке при абляции использовали гелий, который перед попаданием в ИСП смешивался с аргоном в соотношении 1:4. Перед измерением камеру продували гелием, чтобы избежать попадания воздуха в ИСП. Перед каждой серией измерений поток газа настраивали таким образом, чтобы получить максимальную интенсивность аналитического сигнала определяемых элементов. Во всех измерениях использовали максимальную частоту импульсов лазера – 20 Гц. Каждый из стандартных образцов подвергали воздействию лазера при различных значениях плотности мощности и при различных диаметрах луча, указанных в табл. 1, чтобы исследовать влияние этих параметров на аналитические сигналы. Время воздействия лазера в каждой точке составляло 10-120 с, в зависимости от плотности мощности, так, чтобы глубина кратера не превышала значения ~30 мкм.

Во время работы лазера проводили измерение интенсивностей аналитических изотопов выбранных элементов (табл. 3). Аналитические изотопы выбраны из соображений отсутствия

на них изобарных и существенных молекулярных наложений. В расчётах использовали усреднённые данные по нескольким изотопам.

Усреднённые интенсивности изотопов  $I_{из}$  были нормированы на значения их распространённости  $A_{из}$ . Чтобы исключить влияние на результаты параметров, не относящихся к лазерной абляции, интенсивности также нормировали на фактор приборной чувствительности масс-спектрометра «ELEMENT»  $H_{мс}$  определяемого элемента табл. 4.

$$I_{эл} = \frac{I_{из}}{H_{мс}} \cdot \frac{100\%}{A_{из}}.$$

Коэффициенты относительной чувствительности рассчитывались относительно хрома, исходя из полученных приведённых интенсивностей  $I_{эл}$ :

$$КОЧ = \frac{I_{эл}}{C_{эл}} \cdot \frac{C_{Cr}}{I_{Cr}}.$$

### Результаты и обсуждение

*Микроскопические исследования.* Форму и глубину кратеров, оставленных после лазерной абляции на поверхности стеклянного и стального стандартных образцов, исследовали с помощью сканирующего электронного (СЭМ) и атомно-силового (АСМ) микроскопов. Фотографии

Таблица 3

Аналитические изотопы определяемых элементов

Элемент	Ti	V	Cr	Ni	Nb	Mo
Аналитические изотопы	$^{46}\text{Ti}$ , $^{47}\text{Ti}$ , $^{48}\text{Ti}$ , $^{49}\text{Ti}$	$^{51}\text{V}$	$^{52}\text{Cr}$ , $^{53}\text{Cr}$	$^{60}\text{Ni}$ , $^{61}\text{Ni}$	$^{93}\text{Nb}$	$^{95}\text{Mo}$ , $^{97}\text{Mo}$ , $^{98}\text{Mo}$

Таблица 4

Чувствительность масс-спектрометрической регистрации для ИСП-МС «ELEMENT»\*

Элемент	Ti	V	Cr	Ni	Nb	Mo
Чувствительность, имп/ppm	$2.5 \cdot 10^7$	$2.7 \cdot 10^7$	$2.7 \cdot 10^7$	$2.8 \cdot 10^7$	$5.1 \cdot 10^7$	$5.4 \cdot 10^7$

Примечание: \* - Смысл нормировки на чувствительность МС регистрации заключается в том, чтобы исключить влияние массы и потенциала ионизации элементов на значение аналитического сигнала, выделив влияние только параметров, относящихся к собственно ЛА, влияющих на значения КОЧ аналитов. Данные в табл. 4 получены при градуировке масс-спектрометра «ELEMENT» по 1 ppb стандартным растворам элементов при мощности 1250 Вт, при настройке на максимальную интенсивность аналитического сигнала внутреннего стандарта.

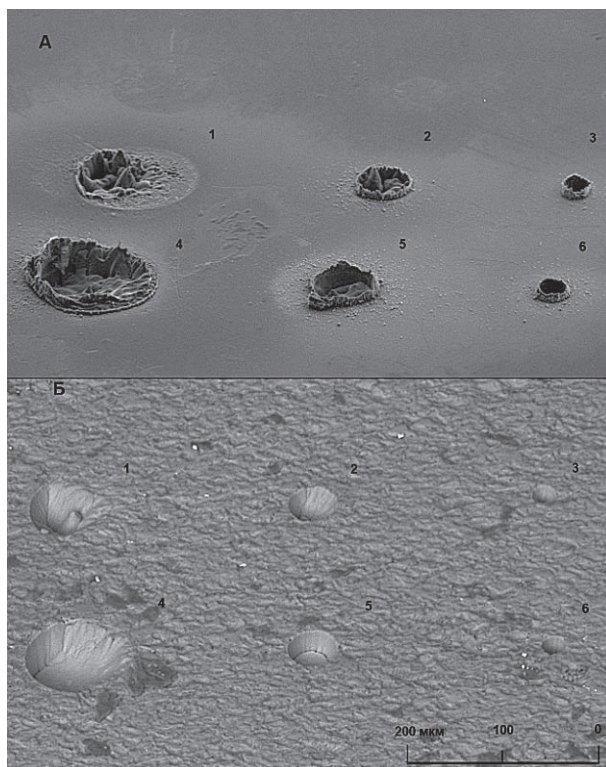


Рис. 1. СЭМ изображения кратеров, полученных воздействием на стандартный образец стали (А) и стандартный образец стекла (Б). У серии кратеров на рисунке сверху вниз увеличивается плотность мощность лазера, а слева направо уменьшается диаметр лазерного пятна (при неизменной плотности мощности)

кратеров представлены на рис. 1, а параметры лазера, при которых они были получены, приведены в табл. 5.

При детальном рассмотрении рис. 1 в первую очередь обращает на себя внимание принципиальное различие формы кратеров, образующихся на поверхности стали (А) и стекла (Б). При воздействии лазера на образец стали об-

разуются кратеры неправильной формы с «волнистым» дном и ярко выраженными бортами, тогда как при воздействии лазера на стеклянный образец остаются кратеры с плоским дном, покрытым тонкими трещинами. Причина кроется в различии доминирующих процессов, происходящих при лазерной абляции стали и стекла. При лазерной абляции стали происходит локальный нагрев, плавление и взрывообразное вскипание образца, что является причиной образования кратеров с «волнистым» дном [7, 22]. Подтверждением плавления при абляции стальных образцов является значительное количество осевших на поверхность вокруг образовавшихся кратеров капель размером до 0.5-1 мкм (рис. 1, А). Лазерная абляция стекла не вызывает плавления образца, капель вокруг кратера не наблюдается (рис.1, Б).

При абляции стеклянной матрицы излучением лазера с разной плотностью мощности образуются осесимметричные кратеры. Из рис. 1, Б видно, что при низкой плотности мощности (до  $1.5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>) форма кратера близка к полусферической. Увеличение плотности мощности в ~3 раза приводит к образованию в стекле цилиндрических кратеров с плоским дном и вертикальными боковыми стенками. Это наблюдение имеет большое значение при проведении послойного анализа слоистых покрытий и тонких плёнок, когда необходимо получить информацию о характере распределения различных элементов (основы и примесей) по глубине.

Наиболее значимым результатом плавления стальных образцов, с точки зрения количественного ЛА-ИСП-МС анализа таких объектов, является вероятное селективное испарение компонентов пробы с высоким давлением насыщенных паров. Образующийся при этом аэрозоль будет отличаться по химическому составу от состава исследуемого образца. Известно [13],

**Таблица 5**

Параметры лазера, использовавшиеся при получении кратеров (рис. 1)

СО	Кратер	Плотность мощности лазера, Вт/см <sup>2</sup>	Диаметр лазерного луча, мкм	Количество лазерных импульсов
ВНИИСО-464 (сталь), рис. 1, А	1	$6.7 \cdot 10^7$	100	1200
	2	$1.2 \cdot 10^8$	55	600
	3	$1.4 \cdot 10^8$	30	600
	4	$3.5 \cdot 10^8$	100	400
	5	$4.1 \cdot 10^8$	55	200
	6	$4.5 \cdot 10^8$	30	200
NIST-611 (стекло), рис. 1, Б	1	$7.2 \cdot 10^7$	100	1200
	2	$1.3 \cdot 10^8$	55	600
	3	$1.3 \cdot 10^8$	30	600
	4	$3.6 \cdot 10^8$	100	400
	5	$5.0 \cdot 10^8$	55	200
	6	$5.2 \cdot 10^8$	30	200



что вскипание металлических образцов приводит к образованию крупной (порядка микрометров) фракции аэрозоля, которая имеет иные свойства при транспорте и ионизации в ИСП, а также отличный состав [2, 3, 22]. Исходя из изучения кратеров, можно сделать заключение, что механизмы образования аэрозоля при абляции металлов и стекол существенно различны. Образовавшиеся по разным механизмам аэрозоли будут иметь разное распределение частиц по размерам, различные свойства и химический состав, что скажется на результатах количественного анализа [3, 4]. К искажению полученных результатов может приводить и неполное испарение крупной фракции аэрозоля в ИСП, отмеченное авторами [5].

Отметим, что абляция стали проявляется уже при плотности мощности излучения лазера  $1.3 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, в то время как для образования кратеров на поверхности стекла требуется примерно вдвое большая мощность. Едва заметные следы от воздействия 1800 импульсов лазера с плотностью мощности  $1.5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> на поверхность стали можно увидеть в верхней части рисунка 1, А. Результаты исследования одного из этих кратеров с помощью атомно-силового микроскопа приведены на рис. 2. Он имеет максимальную глубину около 250 нм и его дно плоское, а не «волнистое», это означает, что при такой плотности мощности взрывообразного вскипания металла не происходит, и крупные капли разбрызгиваться не должны [7]. Обратим внимание на образование «отвалов» вокруг кратера на стальной матрице, что обычно характеризует гидродинамический механизм воздействия [7]. В то же время при абляции стеклянной матрицы такие «отвалы» не образуются (рис. 1, Б).

*Влияние плотности мощности излучения на интенсивности аналитов и значения КОЧ.* Приведенные значения интенсив-

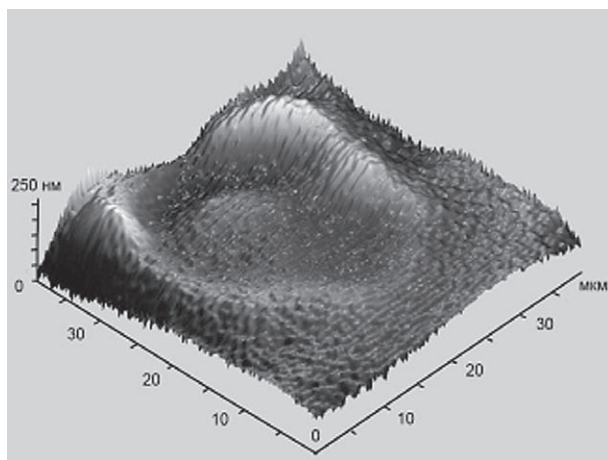


Рис. 2. АСМ изображение кратера на поверхности стали, образовавшегося при воздействии 1800 импульсов лазера с плотностью мощности  $1.5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>

ностей аналитов в стальной и стеклянной матрицах (нормированные на эффективность масс-спектрометрической регистрации и содержание аналитов в СО), полученные при диаметре лазерного луча 100 мкм и плотности мощности  $2.9 \cdot 10^8$ ,  $8.7 \cdot 10^7$  и  $1.5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, приведены на рис. 3. При анализе стеклянной матрицы с низкой

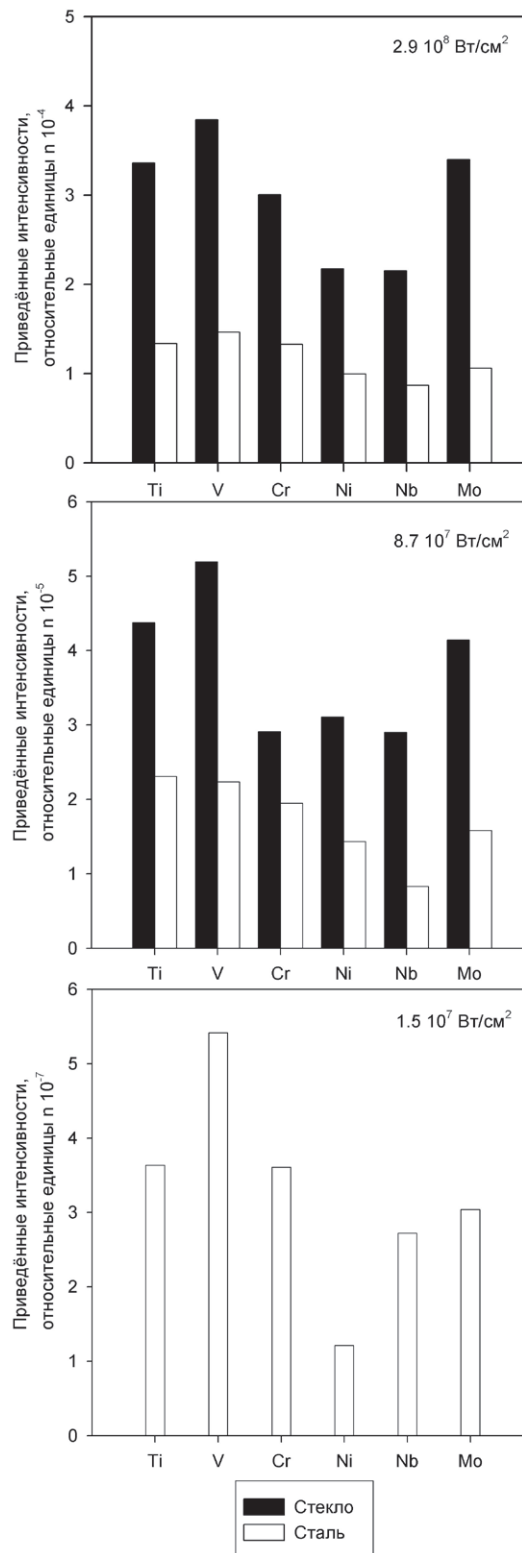


Рис. 3. Приведенные интенсивности аналитов в стальной и стеклянной матрицах, при различных плотностях мощности излучения лазера

плотностью мощности лазера ( $1.5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>), интенсивности аналитических изотопов определяемых элементов ниже уровня контрольного опыта, поэтому КОЧ не были определены.

Детальное рассмотрение полученных данных показывает, что приведенные интенсивности аналитов при ЛА-ИСП-МС анализе стекла в 2-3 раза выше, чем при анализе стали. Такое уменьшение чувствительности при переходе от стеклянной матрицы к стальной напрямую связано с различием механизмов пробоотбора и образования аэрозоля. При абляции стали часть аэрозоля образуется по механизму разбрызгивания расплава [7]. Такой аэрозоль осаждаётся на поверхность образца и стенки камеры и, в результате, не попадает в ИСП (рис. 1, А).

Минимальную чувствительность, как в стеклянной, так и в стальной матрице, имеют Ni, Nb и Mo. При увеличении плотности мощности излучения в ~3 раза приведенная интенсивность аналитов увеличивается примерно на порядок величины. Приведённые интенсивности определяемых элементов в стеклянном и стальном образцах различаются существенным образом, что определяется различием в характере лазерной абляции этих матриц (см. выше). Полученные данные не позволяют связать различия приведённых интенсивностей и их зависимость от параметров излучения с физико-химическими свойствами элементов, как то: температуры плавления и кипения, давление паров и др. Например, Nb и Mo, имеющие одинаковые температуры кипения, в то же время имеют существенно разные приведённые интенсивности.

В табл. 6 приведены значения КОЧ аналитов относительно хрома при ЛА-ИСП-МС анализе стеклянного и стального образцов с использованием лазерного пробоотбора при разной плотности мощности. Из приведённых данных видно, что при изменении плотности мощности КОЧ элементов для стекла различаются в ~2.5 раз (диапазон значений составляет от 0.7 до 1.7), тогда как для стального образца – в ~5 раз (диапазон значений от 0.3 до 1.5). Выбор оптимального, с точки зрения интенсивностей

сигналов аналитов, значения плотности мощности лазерного пробоотбора, равного  $2.8 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, позволяет снизить этот диапазон до 1.7 для стекла и 1.8 для стали. Это означает, что при определении примесей: Ti, V, Ni, Nb и Mo в стеклах и стали с использованием Cr в качестве внутреннего стандарта систематическая погрешность измерений будет не более 100 %.

*Влияние диаметра лазерного пятна.* При локальном анализе микровключений и других дефектов на поверхности образцов бывает необходимо изменять диаметр лазерного луча в ходе анализа. Если при этом плотность мощности лазера остаётся неизменной, то количество удалённого материала должно увеличиваться с увеличением диаметра луча. Возрастание массы удалённого вещества может, однако, приводить к специфическому матричному эффекту «mass-load» [23], вызывающему изменение КОЧ. Авторы связывают такого рода эффект с изменением характеристик ИСП при попадании в плазму большого количества твердого аэрозоля анализируемого материала, что наиболее сильно проявляется при ЛА-ИСП-МС анализе проб с низким потенциалом ионизации матричных элементов. Во многих работах, посвящённых элементному фракционированию, например [1], указывается на изменение КОЧ элементов при изменении соотношения глубины кратера к диаметру. Изменение диаметра луча может быть достигнуто двумя способами: первый – фокусировка излучения на поверхности исследуемого образца, второй – диафрагмирование пучка излучения лазера. В первом случае происходит увеличение плотности мощности излучения, приводящее к изменению характера пробоотбора, прежде всего глубины кратера и процессов образования аэрозоля, определяющих значения КОЧ. В нашем случае изменение диаметра кратера достигается диафрагмированием пучка излучения, при котором существенного изменения значений КОЧ не должно происходить. На рис. 4 приведена полученная нами зависимость приведённой интенсивности линий элементов-примесей от площади лазерного пятна для кра-

**Таблица 6**

КОЧ элементов (относительно хрома) при лазерной абляции стального и стеклянного образцов с разной плотностью мощности лазера

Элемент	Стеклообразец NIST-611			Стандартный образец стали ВНИИСО 464		
	$1.5 \cdot 10^7$ Вт/см <sup>2</sup>	$8.7 \cdot 10^7$ Вт/см <sup>2</sup>	$2.8 \cdot 10^8$ Вт/см <sup>2</sup>	$1.5 \cdot 10^7$ Вт/см <sup>2</sup>	$8.7 \cdot 10^7$ Вт/см <sup>2</sup>	$2.8 \cdot 10^8$ Вт/см <sup>2</sup>
Ti	-	1.5	1.1	1.0	1.2	1.0
V	-	1.7	1.2	1.5	1.1	1.1
Ni	-	1.1	0.7	0.3	0.7	0.7
Nb	-	1.0	0.7	0.7	0.4	0.6
Mo	-	1.4	1.1	0.8	0.8	0.8

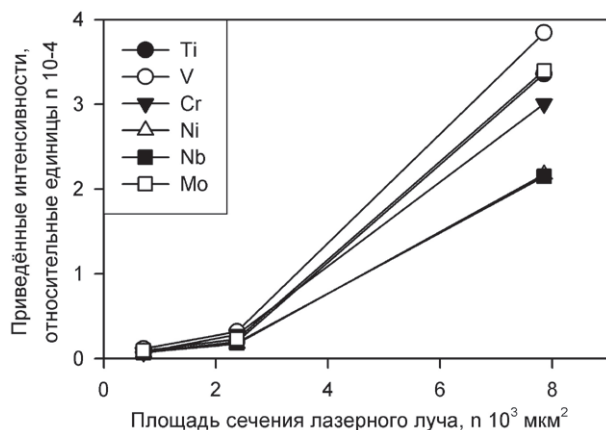


Рис. 4. Изменение интенсивности аналитов при изменении диаметра лазерного пятна при абляции стеклянного образца (плотность мощности  $2.2\text{--}2.9 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ )

теров диаметром 30, 55 и 100 мкм. Видно, что изменение интенсивностей не прямо пропорционально площади пятна, что может быть обусловлено флуктуациями плотности мощности излучения при изменении площади пятна, что косвенно подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями полученных кратеров. Аналогичные результаты были получены авторами работы [24] при анализе минералов.

Следует отметить, что сохранение постоянства плотности мощности излучения при увеличении диаметра пятна на поверхности образца обусловлено трудностями технического характера. Тем не менее, справедливо предположить, что отсутствие контроля за диаметром лазерного пятна может сказываться на результатах количественного анализа.

## Выводы

В работе исследовано влияние плотности мощности излучения на форму кратеров при лазерной абляции матриц из стекла и стали, на интенсивность аналитических сигналов и коэффициенты относительной чувствительности элементов-примесей при ИСП-МС анализе с лазерным пробоотбором. С помощью измерений на сканирующем электронном и атомно-силовом микроскопах наглядно показаны различия геометрии кратеров, возникающих при лазерной абляции стеклянного и стального образцов. Показано, что изменение плотности мощности излучения и диаметра сечения пучка оказывают существенное влияние на интенсивности аналитических сигналов и значения коэффициентов относительной чувствительности элементов-примесей. Выбраны условия лазерного пробоотбора, при которых систематическая погрешность определения примесей: Ti, V, Ni, Nb и Mo в стеклах и сталях с использованием Cr в

качестве внутреннего стандарта не превышает фактора 2 или 100 %.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность к.х.н. Е.А. Максимовскому за получение изображений на сканирующем электронном микроскопе, а также к.ф.-м.н. П.Н. Гевко за исследование поверхности образцов с помощью атомно-силового микроскопа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Eiggins S.M., Kinsley L.P.J., Shelley J.M.G. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS // *Applied Surface Science*. 1998. V. 127–129. P. 278–286.
2. Motelica-Heino M., Coustumer P.L., Donard O.F.X. Micro- and macro-scale investigation of fractionation and matrix effects in LA-ICP-MS at 1064 nm and 266 nm on glassy materials // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 542–550.
3. Kuhn H.-K., Günther D. Laser ablation-ICP-MS: particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 1158–1164.
4. Outridge P.M., Doherty W., Gregoire D.C. Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1997. V. 52. P. 2093–2102.
5. Aeschliman D.B., Bajic S.J., Baldwin D.P., Houk R.S. High-speed digital photographic study of an inductively coupled plasma during laser ablation: comparison of dried solution aerosols from a micro-concentric nebulizer and solid particles from laser ablation // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 1008–1014.
6. Bogaerts A., Chen Z., Gijbels R., Vertes A. Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling? // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2003. V. 58. P. 1867–1893.
7. Bleiner D., Bogaerts A. Multiplicity and contiguity of ablation mechanisms in laser-assisted analytical micro-sampling // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2006. V. 61. P. 421–432.
8. Yang J., Zhao Y., Zhu X. Transition between non-thermal and thermal ablation of metallic targets under the strike of high-fluence ultrashort laser pulses // *Applied Physics Letters*. 2006. V. 88. P. 094101.
9. Horn I., Guilong M., Günther D. Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles – implications for LA-ICP-MS // *Applied Surface Science*. V. 182. P. 91–102.
10. Guilong M., Horn I., Günther D. A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 1224–1230.

11. Quantitative analysis of Fe-based samples using ultraviolet nanosecond and femtosecond laser ablation-ICP-MS / V. Možná et [al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2006. V. 21. P. 1194–1201.
12. Bleiner D., Günther D. Theoretical description and experimental observation of aerosol transport processes in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16. P. 449–456.
13. Influence of physical properties and chemical composition of sample on formation of aerosol particles generated by nanosecond laser ablation at 213 nm / M. Holá et [al.] // Spectrochimica Acta. Part B. 2010. V. 65. P. 51–60.
14. Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences principles and applications / Sylvester P. St. John's, Newfoundland: Mineralogical Association of Canada, 2001. V. 29. 252 p.
15. Eggins S.M. Laser ablation ICP-MS analysis of geological materials prepared as lithium borate glasses // Geostandards Newsletter. 2003. V. 27. № 2. P. 147–162.
16. Elemental analyses using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) of geological samples fused with Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and calibrated without matrix-matched standards / D. Günther et [al.] // Mikrochim. Acta. 2001. V. 136. P. 101–107.
17. O' Connor C., Sharp B.L., Evans P. On-line additions of aqueous standards for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: theory and comparison of wet and dry plasma conditions // J. Anal. At. Spectrom. 2006. V. 21. P. 556–565.
18. Calibration of laser-ablation ICP-MS. Can we use synthetic standards with pneumatic nebulization? / H.F. Falk et [al.] // Fresenius J Anal Chem. 1998. V. 362. P. 468–472.
19. Günther D., Cousin H., Magyar B., Leopold I. Calibration studies on dried aerosols for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. P. 165–170.
20. Metal particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements / J.J. Gonzalez et [al.] // Talanta. 2007. V. 73. P. 567–576.
21. Glass particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements / J.J. Gonzalez et [al.] // Talanta. 2007. V. 73. P. 577–582.
22. Bleiner D., Chen Z., Autrique D., Bogaerts A. Role of laser-induced melting and vaporization of metals during ICP-MS and LIBS analysis, investigated with computer simulations and experiments // J. Anal. At. Spectrom. 2006. V. 21. P. 910–921.
23. Kroslovakova I., Günther D. Elemental fractionation in laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry: evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass // J. Anal. At. Spectrom. 2007. V. 22. P. 51–62.
24. Вотяков С.Л., Адамович Н.Н., Главатских С.П.. Особенности лазерной абляции минералов как основа для разработки методик их локального химического анализа // Тр. ИГГ УрО РАН. 2010. Вып. 157. С. 310–316.

## ABLATION FEATURES OF GLASS AND STEEL AND THEIR EFFECT ON LA-ICP-MS ANALYSIS RESULTS

**S.M. Chernonozhkin, A.I. Saprykin**

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences  
3, Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russia*

The effect of laser emission parameters on relative sensitivities of elements-admixtures was investigated during laser-ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry analysis of steel and glass matrix. It was shown that variation of the intensity of laser radiation influence on relative sensitivity factors (RSF) of elements to be determined to a variable extend. The shape of ablation craters demonstrates differences of heat transport of laser energy to the steel and glass matrix. The processes occurred during laser sampling has an impact on relative sensitivities of elements.

**Keywords:** trace analysis, mass spectrometry, inductively coupled plasma, laser ablation.