

УДК 543.51:543.621

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ АНАЛИЗА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ

© В. А. Хвостиков, В. К. Карандашев, Ж. П. Бурмий¹*Статья поступила 12 октября 2016 г.*

Исследовано влияние параметров лазерного излучения на чувствительность и коэффициенты относительной чувствительности определения элементов при анализе различных материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в сочетании с лазерной абляцией. Найдено, что при увеличении плотности мощности лазерного излучения выше $2 \cdot 10^{10}$ Вт/см² для образцов на основе силикатного стекла, базальтового стекла и полиметаллических сульфидов происходит изменение механизма лазерной абляции от теплового к «фазовому взрыву». Показано, что коэффициенты относительной чувствительности определения примесных элементов по отношению к матричным изменяются не более чем на 3–5 % при изменении плотности мощности в диапазоне $5 \cdot 10^9$ – $1,5 \cdot 10^{11}$ Вт/см². Для большинства примесных элементов коэффициенты относительной чувствительности определения в различных матрицах отличаются не более чем на 10–15 %, но для ряда элементов наблюдается значительное, до 1,5–2 раз, различие. Проведено сравнительное исследование двух режимов абляции: при перемещении лазерного луча по поверхности образца и при абляции в «точке». Показано, что чувствительность определения элементов в первом случае в 2–3 раза выше, при этом коэффициенты относительной чувствительности определения одинаковы для обоих случаев.

Ключевые слова: лазерная абляция; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

К настоящему времени метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) благодаря высокой чувствительности, широкому динамическому диапазону и возможности определения практически всех элементов Периодической таблицы занимает ведущее положение среди инструментальных методов элементного анализа. Стандартная система ввода в ИСП ориентирована на работу с водными растворами, что решает проблему, связанную с гомогенностью пробы, поступающей в источник ионов, а также обеспечивает высокую прецизионность результатов измерений, простоту приготовления градуировочных образцов и, наконец, экспрессность измерений. Именно по этим причинам в подавляющем большинстве опубликованных работ, посвященных анализу различных объектов методом ИСП-МС, используют предварительное растворение образцов и последующий анализ полученных растворов. В то же время следует отметить, что стадия растворения требует чистых реактивов, лабораторной посуды и помещений, систем автоклавного разложения и, разумеется, дополнительного времени.

С целью исключения стадии растворения в методе ИСП-МС одним из создателей метода А. Грэм еще в середине 80-х годов прошлого века предложено использовать лазерную абляцию для прямого анализа твердых проб [1]. При анализе нерастворимых и труд-

норастворимых материалов, различных включений в образцах горных пород, а также измерении профилей содержания элементов по поверхности и по глубине образца использование лазерной абляции в сочетании с ИСП-МС, безусловно, перспективно. В настоящее время благодаря наличию доступных коммерческих лазерных систем сочетание лазерной абляции и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС) получает все большее распространение.

Хотя метод ЛА-ИСП-МС и имеет ряд преимуществ, указанных выше, он не свободен от существенных недостатков, сильно ограничивающих его использование для количественного анализа. К ним относятся фракционирование элементов, матричные эффекты, связанные с различной степенью поглощения лазерного излучения разными материалами, недостаточно высокая чувствительность, отсутствие адекватных стандартных образцов. Основной проблемой при использовании метода ЛА-ИСП-МС является то, что эффективность абляции в значительной степени зависит от матрицы, поэтому для проведения количественного анализа необходимы стандартные образцы (СО) с составом как можно более близким к составу анализируемых проб. Из-за весьма ограниченного набора таких СО аналитики вынуждены использовать для градуировки не соответствующие матрице стандартные образцы с последующей привязкой к так называемому внутреннему стандарту, в качестве которого выступает один из элементов, входящих в состав основы

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, г. Черноголовка, Россия;
e-mail: karan@iptm.ru

пробы, либо использовать другие методы нормировки. Чаще всего при отсутствии более близких по составу СО в качестве стандартных применяют образцы на основе силикатного стекла SRM-612, SRM-610, например, при определении следов металлов в высокочистом карбиде кремния [2], анализе археологических стекол [3], природных агатов [4], сапфиров [5]. При использовании не соответствующих матрице СО на первый план выходит проблема фракционирования элементов, т.е. различной зависимости эффективности абляции, транспортировки и ионизации различных элементов от параметров лазерного излучения и состава образца.

Основными факторами, влияющими на абляцию материала под действием лазерного излучения, являются длина волны, длительность и энергия лазерного импульса, плотность мощности на поверхности образца. Эффективность испарения также в значительной степени зависит от свойств самой поверхности (прозрачности для лазерного излучения, состава и структуры), а также от состава атмосферы, в которой проходят абляция материала и транспортировка полученного аэрозоля в масс-спектрометр. Исследования по уменьшению матричного эффекта и фракционирования элементов при использовании лазерной абляции проводятся в основном по двум направлениям: уменьшение длины волны лазерного излучения и уменьшение длительности лазерного импульса. В установках для лазерной абляции наиболее часто используют лазеры с длинами волн 193 нм (эксиммерный ArF лазер), 213 нм и 266 нм (пятая и четвертая гармоники Nd:YAG лазера соответственно). В ряде работ, например [6, 7], при сравнении лазерных систем с разными длинами волн показано, что матричный эффект меньше для более коротковолнового излучения, так как за счет меньшей прозрачности для коротких длин волн большинства материалов скорость нагрева выше и генерируемый аэрозоль содержит меньшее количество крупных частиц (размером более 0,1–0,15 мкм) — как следствие, его испарение и последующая ионизация в плазме протекают более полно. Большого эффекта для уменьшения фракционирования элементов можно добиться при использовании фемтосекундных лазеров [8–12]. Ультракороткие лазерные импульсы (менее 1 пс) обеспечивают чрезвычайно высокую плотность мощности излучения на поверхности образца (более 10^{14} Вт/см²). Так как длительность лазерного импульса намного меньше типичного времени релаксации фононов в твердых материалах, то механизм лазерной абляции фемтосекундным лазером является не тепловым. При такой большой плотности мощности энергия фотонов преимущественно переходит в кинетическую энергию частиц, образовавшихся в результате взрывного разрушения поверхности, а не затрачивается на нагрев кристаллической решетки, как в случае абляции наносекундными импульсами, что ведет к уменьшению фракционирования эле-

ментов. Кроме того, при таких коротких импульсах отсутствует эффект экранирования излучения образовавшимся облаком аэрозоля, а следовательно, и дополнительные потери энергии, которые могут также внести вклад во фракционирование. Однако необходимо заметить, что большинство лазерных систем не позволяет перенастраивать ни длину волны излучения, ни длительность лазерного импульса, поэтому приходится искать другие способы улучшения метрологических характеристик метода ЛА-ИСП-МС.

Настоящая работа связана с исследованием влияния плотности мощности лазерного излучения как на абсолютную величину чувствительности, так и на коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ) определения элементов в различных матрицах методом ЛА-ИСП-МС.

Аппаратура и образцы. В работе использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой X Series II (Thermo Scientific, США) и приставку для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США) с параметрами, приведенными ниже:

Лазерная система	UP266 MACRO
длина волны, нм	266
энергия импульса, мДж	3
длительность импульса, нс	4
частота повторения импульсов, Гц	10
диаметр луча, мкм	25 – 200
ИСП-МС спектрометр	X Series II
мощность генератора, Вт	1200
плазмообразующий газ Ar, л/мин	13
вспомогательный поток Ar, л/мин.	0,9
разрешение, М	0,8

Исследовали стандартные образцы на основе силикатного стекла SRM-610, SRM-612, SRM-614, SRM-616 (NIST, США), образцы на основе базальтового стекла GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G и на основе полиметаллических сульфидов Mass-1 (USGS, США), а также ряд чистых синтетических образцов сапфира, керамики на основе оксидов лантана, галлия и тантала (лангасита), карбида кремния, нитрида алюминия и тербий-галлиевого граната различных производителей. Перед измерениями для удаления поверхностных загрязнений исследуемые образцы протравливали в смеси азотной, соляной и фтороводородной кислот, взятых в равных пропорциях, промывали в деионизированной воде и высушивали на фильтровальной бумаге. Затем их помещали на предметный столик системы лазерной абляции, соединенной с масс-спектрометром. Ячейку для абляции продували потоком гелия, который перед входом в масс-спектрометр смешивали с аргонном для обеспечения устойчивого горения плазмы. Оптимальные скорости потоков газов составляли 0,5 (He) и 0,6 л/мин (Ar).

Эксперимент. Исследование зависимости чувствительности и КОЧ определения элементов от плотности мощности лазерного излучения проводили при постоянной энергии лазерного импульса и измене-

нии диаметра фокального пятна в диапазоне от 25 до 150 мкм за счет перестройки расширителя оптической системы лазера от 0 до 100 % и дополнительно в диапазоне до 200 мкм расфокусировкой лазерного луча над поверхностью на расстоянии до 10 мм. При этом апертура оптической системы оставалась постоянной и равной 4 мм. Длительность лазерного импульса составляла 4 нс, энергия — 3 мДж. При этих параметрах плотность мощности лазерного излучения на поверхности образца изменялась в диапазоне от $2,4 \cdot 10^9$ до $1,5 \cdot 10^{11}$ Вт/см². Для количественных измерений использовали образцы силикатных стекол SRM-616, SRM-614, SRM-612 и SRM-610 (аттестовано ~60 примесных элементов от 0,1 до 500 мкг/г); образцы базальтовых стекол GSC-1G, GSD-1G и GSE-1G (аттестовано ~50 элементов от 5 до 500 мкг/г), образец на основе полиметаллических сульфидов Mass-1 (аттестовано 22 элемента от 14 до 280 мкг/г). В работе измеряли интенсивности сигналов следующих изотопов: ⁷Li, ⁹Be, ¹⁰B, ¹¹B, ²³Na, ²⁴Mg, ²⁵Mg, ²⁶Mg, ²⁷Al, ²⁹Si, ³¹P, ³³S, ³⁹K, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁴⁵Sc, ⁴⁷Ti, ⁴⁸Ca, ⁴⁹Ti, ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵³Cr, ⁵⁴Fe, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe, ⁵⁸Ni, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ⁶⁸Zn, ⁶⁹Ga, ⁷¹Ga, ⁷²Ge, ⁷⁵As, ⁷⁷Se, ⁸²Se, ⁸⁵Rb, ⁸⁶Sr, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹¹Zr, ⁹³Nb, ⁹⁵Mo, ¹⁰⁰Mo, ¹⁰³Rh, ¹⁰⁵Pd, ¹⁰⁷Ag, ¹⁰⁸Pd, ¹¹¹Cd, ¹¹⁵In, ¹¹⁸Sn, ¹²⁰Sn, ¹²¹Sb, ¹²³Sb, ¹²⁵Te, ¹²⁸Te, ¹³³Cs, ¹³⁵Ba, ¹³⁷Ba, ¹³⁸Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁵Nd, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵¹Eu, ¹⁵²Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁸Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶⁰Gd, ¹⁶¹Dy, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁷Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷³Yb, ¹⁷⁵Lu, ¹⁷⁷Hf, ¹⁷⁸Hf, ¹⁸¹Ta, ¹⁸²W, ¹⁸⁴W, ¹⁸⁵Re, ¹⁸⁶W, ¹⁸⁷Re, ¹⁸⁹Os, ¹⁹³Ir, ¹⁹⁵Pt, ¹⁹⁷Au, ²⁰¹Hg, ²⁰²Hg, ²⁰³Tl, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁹Pb, ²³²Th, ²³⁸U. Изотопы для каждого элемента выбирали таким образом, чтобы исключить изобарные наложения и по возможности минимизировать наложение сигналов оксидных ионов. Заметим, что уровень оксидных ионов в «сухой плазме» при использовании лазерного пробоотбора существенно ниже, чем в плазме при введении в нее водных растворов. Время измерения составляло 40 с, что при частоте лазерных импульсов 10 Гц соответствовало 400 импульсам. Измерения проводили при перемещении предметного столика ячейки абляции с постоянной скоростью 20 мкм/с. На рис. 1 в качестве примера приведен вид канавок, вытравленных лазерным лучом диаметром 25, 35, 45, 58, 73, 90, 107 и 125 мкм на поверхности образца SRM-610. При самом малом диаметре фокального пятна 25 мкм, соответствующем плотности мощности $1,2 \cdot 10^{11}$ Вт/см², происходит сильное разрушение поверхности образца с образованием трещин и крупных обломков. С уменьшением плотности мощности лазерного излучения характер разрушений меняется, абляция проходит более спокойно по тепловому механизму с кипением и испарением материала. Было найдено, что разрушение поверхности при больших плотностях мощности имеет место для образцов серий SRM-61x и GSx-1G, образца Mass-1 и в незначительной степени — для образца лангасита. Абляция образцов сапфира, карбида

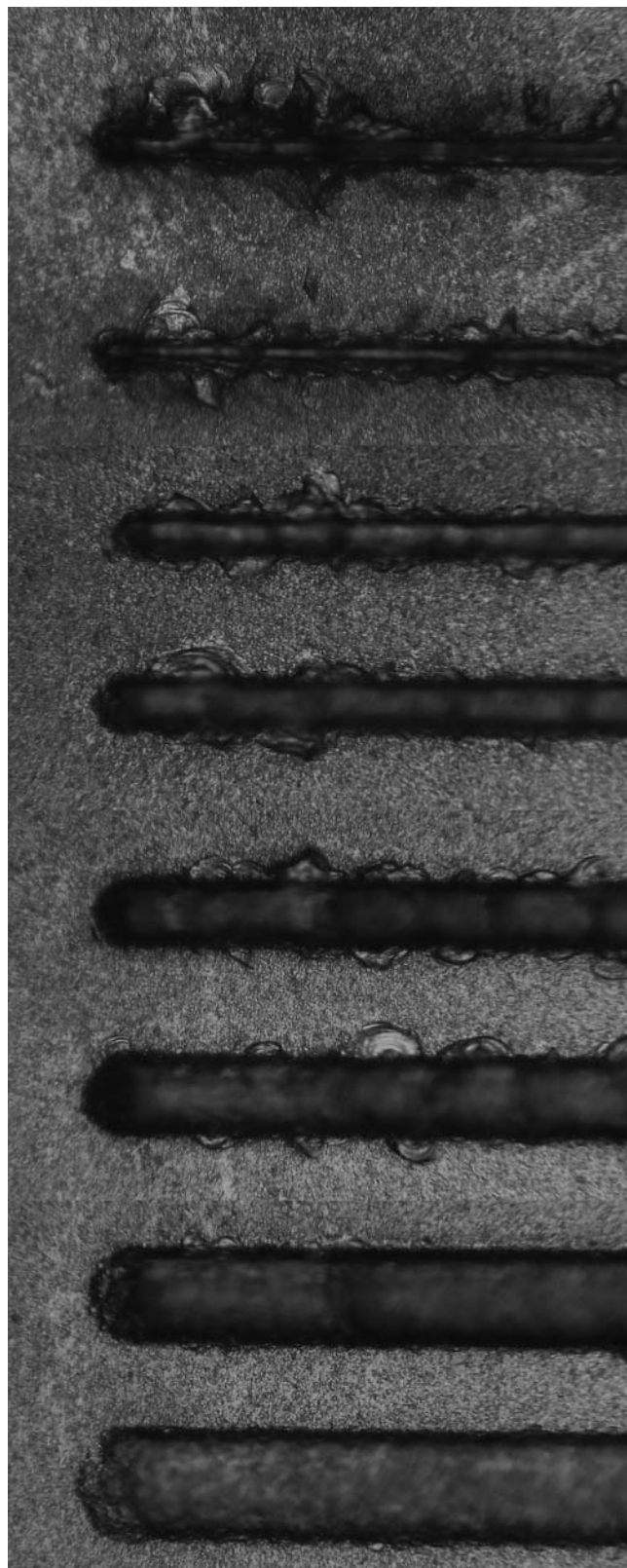


Рис. 1. Вид канавок, вытравленных лазерным лучом на поверхности образца SRM-610, при диаметре фокального пятна 25, 35, 45, 58, 73, 90, 107 и 125 мкм

кремния, нитрида алюминия и тербий-галлиевого граната проходит по тепловому механизму вплоть до диаметра фокального пятна 25 мкм. На рис. 2, а приведе-

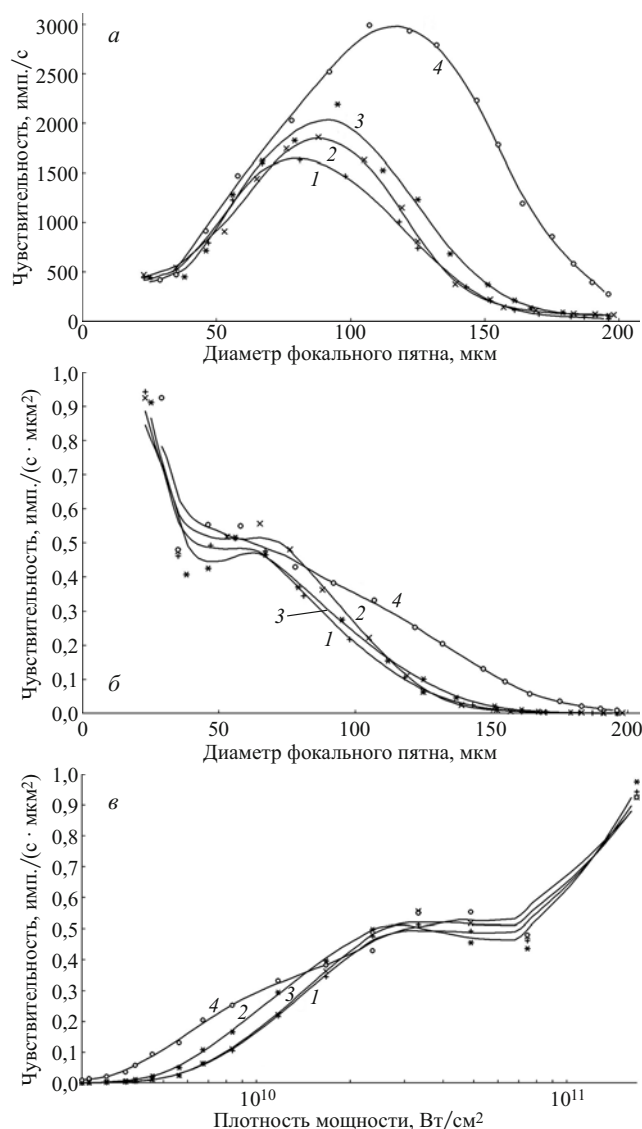


Рис. 2. Зависимость чувствительности определения Са в образцах SRM-616 (1), SRM-614 (2), SRM-612 (3), SRM-610 (4): а — в пересчете на 1 мкг/г от диаметра фокального пятна; б — в пересчете на 1 мкм² от диаметра фокального пятна; в — в пересчете на 1 мкм² от плотности мощности лазерного излучения

на зависимость интенсивности линии кальция ⁴³Са в образцах SRM-61х (содержание СаО — 12 %) от диаметра фокального пятна (интенсивность пересчитана на содержание 1 мкг/г). Из этих результатов видно, что чувствительность максимальна при диаметре фокального пятна около 100 мкм. При увеличении диаметра выше этого значения плотность мощности падает, и по мере ее приближения к порогу абляции чувствительность стремится к нулю. При уменьшении диаметра ниже этого значения плотность мощности растет, и вместе с ней растет количество материала, испаренного с единицы площади поверхности образца, однако за счет более быстрого уменьшения площади сечения лазерного луча суммарная эффективность абляции падает. При уменьшении диаметра фокального пятна ниже 50 мкм (плотность мощности выше

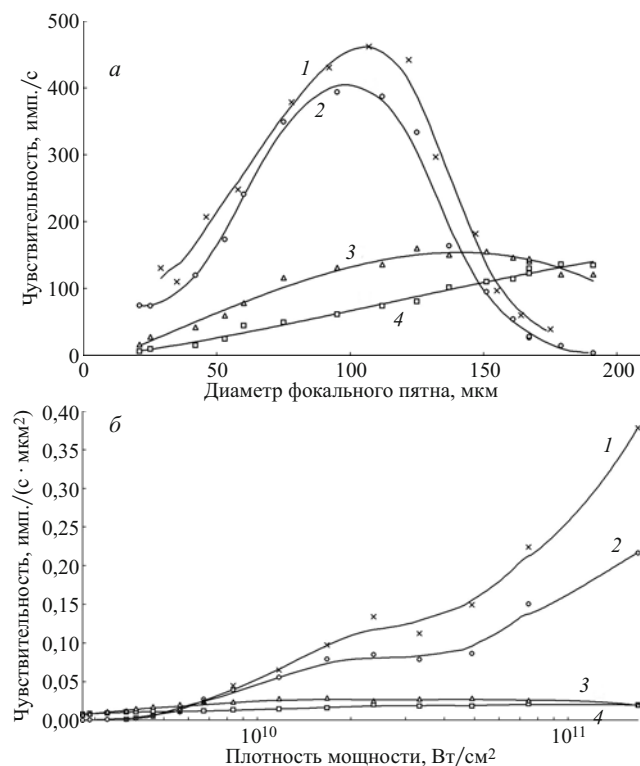


Рис. 3. Зависимость чувствительности определения Al в образцах GSE-1G (1), SRM-612 (2), AlN (3), Al₂O₃ (4): а — в пересчете на 1 мкг/г от диаметра фокального пятна; б — в пересчете на 1 мкм² от плотности мощности лазерного излучения

$3 \cdot 10^{10}$ Вт/см²) тепловой механизм испарения и кипения уступает место механизму «фазового взрыва». На рисунке этот эффект проявляется в загибе левого края графика вверх. Более наглядно этот эффект проиллюстрирован на рис. 2, б, в, где приведена зависимость интенсивности линии кальция ⁴³Са, пересчитанная на единицу площади, от диаметра фокального пятна и плотности мощности лазерного излучения. Аналогичное поведение чувствительности определения в зависимости от плотности мощности лазерного излучения было обнаружено как для других элементов основы образцов SRM-61х (Na, Si, Al), так и для примесных элементов. В работе [13] были получены сходные результаты при абляции кремния наносекундным лазером: авторы наблюдали резкое увеличение объема кратера при плотности мощности лазерного излучения выше $2 \cdot 10^{10}$ Вт/см².

Аналогичным образом изучили зависимости чувствительности определения элементов от плотности мощности лазерного излучения для ряда других матриц. Результаты измерений в виде графиков зависимостей чувствительности от диаметра фокального пятна и плотности мощности лазерного излучения приведены на рис. 3, 4. На рис. 3, а, б приведены результаты, полученные при определении алюминия, входящего в состав основы образцов GSE-1G, SRM-612, Al₂O₃ и AlN, а на рис. 4, а, б — при опреде-

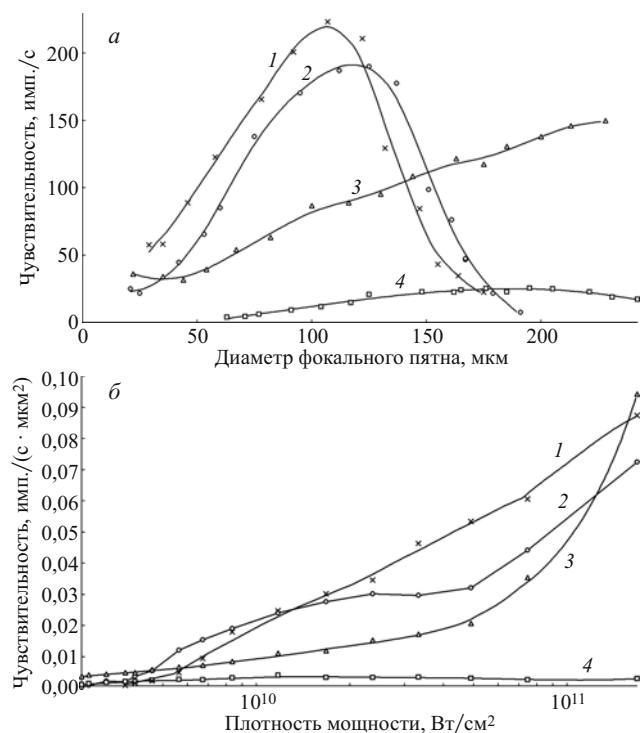


Рис. 4. Зависимость чувствительности определения Si в образцах GSE-1G (1), SRM-612 (2), La₃Ga₅SiO₁₄ (3), SiC (4): а — в пересчете на 1 мкг/г от диаметра фокального пятна; б — в пересчете на 1 мкм² от плотности мощности лазерного излучения

лении кремния в образцах GSE-1G, SRM-612, SiC и La₃Ga₅SiO₁₄.

Из приведенных выше результатов можно сделать вывод, что для большинства исследуемых матриц чувствительность определения элементов максимальна при диаметре фокального пятна 100 – 120 мкм, что соответствует плотности мощности лазерного излучения $(0,5 - 0,7) \cdot 10^{10}$ Вт/см². Однако с точки зрения получения корректных результатов анализа наибольший интерес представляет не столько абсолютное значение чувствительности определения элементов, сколько соответствие так называемых коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ) определения элементов в анализируемом и градуировочных образцах, от которого зависит правильность анализа.

КОЧ определения элементов определяются многими факторами: процессами пробоотбора и транспортировки аэрозоля в масс-спектрометр, атомизации и ионизации элементов в плазме, особенностями ионной оптики, чувствительностью детектора к ионам разных масс и т.д. Однако, принимая во внимание то, что процессы ионизации и детектирования ионов одинаковы как для градуировочных, так и для анализируемых образцов, основной интерес представляет влияние на КОЧ процессов, протекающих при лазерной абляции. Поэтому следующим шагом в данной работе было исследование влияния состава образцов и параметров абляции на величину КОЧ определения элементов. Исследовали образцы, содержащие доста-

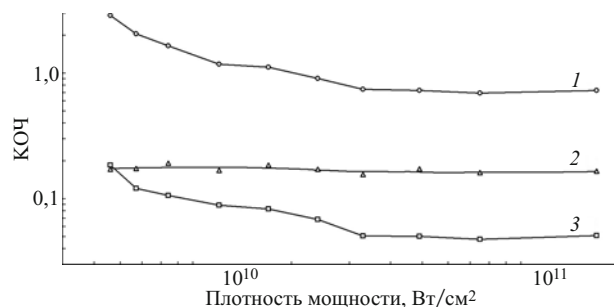


Рис. 5. Зависимость КОЧ определения Na (1), Al (2) и Si (3) относительно Ca в образцах SRM-616 – SRM-610 от плотности мощности лазерного излучения

точно большое количество контролируемых примесей: SRM-61x, GSx-1G и Mass-1. Результаты для зависимости КОЧ (по отношению к Ca) определения основных компонентов образцов силикатных стекол SRM-61x от плотности мощности лазерного излучения приведены на рис. 5. Из рисунка видно, что при плотности мощности более $3 \cdot 10^{10}$ Вт/см² коэффициенты относительной чувствительности определения основных компонентов силикатных стекол остаются постоянными, а при плотности мощности ниже этого значения КОЧ определения натрия и кремния относительно кальция увеличиваются с уменьшением плотности мощности, в то время как КОЧ определения алюминия остается неизменным. Такое поведение КОЧ связано, по-видимому, с большей летучестью натрия и кремния по сравнению с кальцием и алюминием, что играет роль при протекании абляции, включающей кипение и испарение материала, при малых плотностях мощности лазерного излучения. По результатам исследования зависимости чувствительности определения примесных элементов от плотности мощности лазерного излучения в образцах SRM-61x эти элементы можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся элементы, чувствительность определения которых имеет сходный характер с кальцием и алюминием. В нее входят Be, Mg, Sc, Ti, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta и Th. КОЧ определения этих элементов относительно Ca в диапазоне плотности мощности лазерного излучения от $0,5 \cdot 10^{10}$

Таблица 1. КОЧ определения элементов относительно Ca в образцах SRM-61x ($n = 8$; $P = 0,95$)

Элемент	КОЧ	Элемент	КОЧ	Элемент	КОЧ
Be	$0,022 \pm 0,001$	Ba	$6,0 \pm 0,2$	Dy	$7,8 \pm 0,5$
Mg	$0,46 \pm 0,05$	La	$4,1 \pm 0,2$	Ho	$8,0 \pm 0,6$
Al	$0,17 \pm 0,01$	Ce	$7,2 \pm 0,2$	Er	$8,1 \pm 0,6$
Sc	$0,69 \pm 0,03$	Pr	$7,3 \pm 0,1$	Tm	$8,0 \pm 0,6$
Ti	$0,84 \pm 0,04$	Nd	$7,0 \pm 0,3$	Yb	$8,1 \pm 0,8$
Sr	$2,9 \pm 0,08$	Sm	$7,3 \pm 0,5$	Lu	$9,0 \pm 0,9$
Y	$2,4 \pm 0,1$	Eu	$8,4 \pm 0,4$	Hf	$10,0 \pm 0,7$
Zr	$2,0 \pm 0,1$	Gd	$7,5 \pm 0,4$	Ta	$8,9 \pm 0,5$
Nb	$1,8 \pm 0,1$	Tb	$8,0 \pm 0,5$	Th	$8,8 \pm 0,5$

до $1,2 \cdot 10^{11}$ Вт/см² приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что КОЧ большинства из них изменяются не более чем на 3 – 4 %. Ко второй группе относятся элементы, чувствительность определения которых имеет сходный характер с натрием и кремнием. В нее входят Li, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, W, Re, Pt, Au, Tl, Pb, Bi и U. КОЧ определения этих элементов относительно Na приведены в табл. 2. Аналогично первой группе КОЧ определения большинства этих элементов изменяются не более чем на 3 – 5 %. Нам не удалось объяснить такое разделение элементов на группы по какому-либо

Таблица 2. КОЧ определения элементов относительно Na в образцах SRM-61x ($n = 8$; $P = 0,95$)

Элемент	КОЧ	Элемент	КОЧ	Элемент	КОЧ
Li	$0,64 \pm 0,02$	Ge	$2,0 \pm 0,1$	Cs	$7,3 \pm 0,2$
Si	$0,076 \pm 0,003$	As	$0,21 \pm 0,01$	W	$14,7 \pm 0,9$
V	$1,41 \pm 0,08$	Rb	$4,3 \pm 0,3$	Re	$16,4 \pm 0,9$
Cr	$1,40 \pm 0,07$	Mo	$4,2 \pm 0,2$	Pt	$6,2 \pm 0,4$
Mn	$1,7 \pm 0,1$	Rh	$3,9 \pm 0,2$	Au	$3,5 \pm 0,2$
Fe	$1,9 \pm 0,1$	Pd	$3,1 \pm 0,2$	Tl	$15,8 \pm 1$
Ni	$0,72 \pm 0,04$	Ag	$2,2 \pm 0,06$	Pb	$17,1 \pm 1$
Co	$1,01 \pm 0,07$	Cd	$1,8 \pm 0,1$	Bi	$14,7 \pm 0,9$
Cu	$0,83 \pm 0,03$	In	$8,0 \pm 0,4$	U	23 ± 1
Zn	$0,59 \pm 0,04$	Sn	$9,4 \pm 0,5$		
Ga	$3,1 \pm 0,1$	Sb	$4,1 \pm 0,1$		

Таблица 3. КОЧ определения элементов относительно Na в различных матрицах ($n = 8$; $P = 0,95$)

Элемент	КОЧ		
	SRM-612	GSE-1G	Mass-1
Li	$0,64 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,04$	—
Si	$0,076 \pm 0,003$	$0,09 \pm 0,005$	—
V	$1,41 \pm 0,08$	$0,94 \pm 0,06$	$1,26 \pm 0,06$
Cr	$1,40 \pm 0,07$	$1,1 \pm 0,1$	$1,44 \pm 0,08$
Mn	$1,7 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
Fe	$1,9 \pm 0,1$	$1,39 \pm 0,1$	$1,65 \pm 0,1$
Ni	$0,72 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,05$
Co	$1,01 \pm 0,07$	$0,99 \pm 0,09$	$1,5 \pm 0,1$
Cu	$0,83 \pm 0,03$	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,03$
Zn	$0,59 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,05$	$0,68 \pm 0,03$
Ga	$3,1 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,2$
Ge	$2,0 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,08$	—
As	$0,21 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,01$
Rb	$4,3 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,1$	—
Mo	$4,2 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,07$	$4,8 \pm 0,2$
Ag	$2,2 \pm 0,06$	$1,7 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,2$
Cd	$1,8 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$
In	$8,0 \pm 0,4$	$5,2 \pm 0,5$	10 ± 1
Sn	$9,4 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,2$	$9,9 \pm 0,7$
Sb	$4,1 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,07$	$4,5 \pm 0,3$
Cs	$7,3 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,2$	—
W	$14,7 \pm 0,9$	$6,6 \pm 0,3$	$14,6 \pm 1$
Pb	17 ± 1	$8,0 \pm 0,5$	18 ± 2
Bi	$14,7 \pm 0,9$	—	13 ± 1
U	23 ± 1	$9,3 \pm 0,5$	—

общему признаку: температуре плавления, летучести, потенциалу ионизации и т.д. Возможно, оно связано с технологией изготовления образцов.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что оптимальным как с точки зрения чувствительности определения элементов, так и с точки зрения устойчивости КОЧ к возможному дрейфу плотности мощности излучения лазера при проведении анализа является ее значение около $1 \cdot 10^{10}$ Вт/см², что соответствует диаметру фокального пятна 100 мкм. Однако с точки зрения правильности анализа остается открытым важный вопрос о соответствии КОЧ определения элементов в различных матрицах. С этой целью в настоящей работе проведены сравнительные исследования КОЧ определения примесных элементов по отношению к матричным в образцах на основе силикатных стекол SRM-61x, базальтовых стекол GSx-1G и полиметаллических сульфидов Mass-1. Результаты представлены в табл. 3 – 5. В каждой из таблиц сгруппированы КОЧ определения примесных элементов относительно одного из матричных элементов, входящих одновременно в состав нескольких исследуемых образцов. Так, в табл. 3 приведены КОЧ определения элементов относительно Na во всех трех образцах, в табл. 4 — КОЧ определения элементов относительно Ca для образцов

Таблица 4. КОЧ определения элементов относительно Ca в различных матрицах ($n = 8$; $P = 0,95$)

Элемент	КОЧ	
	SRM-612	GSE-1G
Be	$0,022 \pm 0,001$	$0,040 \pm 0,02$
Mg	$0,46 \pm 0,05$	$0,57 \pm 0,04$
Al	$0,17 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,01$
Sc	$0,69 \pm 0,03$	$0,81 \pm 0,02$
Ti	$0,84 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,04$
Sr	$2,9 \pm 0,08$	$2,2 \pm 0,1$
Y	$2,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,08$
Zr	$2,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
Nb	$1,8 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
Ba	$6,0 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,2$
La	$4,1 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$
Ce	$7,2 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$
Pr	$7,3 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,2$
Nd	$7,0 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,2$
Sm	$7,3 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,2$
Eu	$8,4 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,2$
Gd	$7,5 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,2$
Tb	$8,0 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,2$
Dy	$7,8 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,2$
Ho	$8,0 \pm 0,6$	$6,1 \pm 0,3$
Er	$8,1 \pm 0,6$	$5,7 \pm 0,3$
Tm	$8,0 \pm 0,6$	$6,6 \pm 0,3$
Yb	$8,1 \pm 0,8$	$6,3 \pm 0,2$
Lu	$9,0 \pm 0,9$	$7,1 \pm 0,3$
Hf	$10,0 \pm 0,7$	$7,7 \pm 0,3$
Ta	$8,9 \pm 0,5$	$7,1 \pm 0,3$
Th	$8,8 \pm 0,5$	$6,2 \pm 0,3$

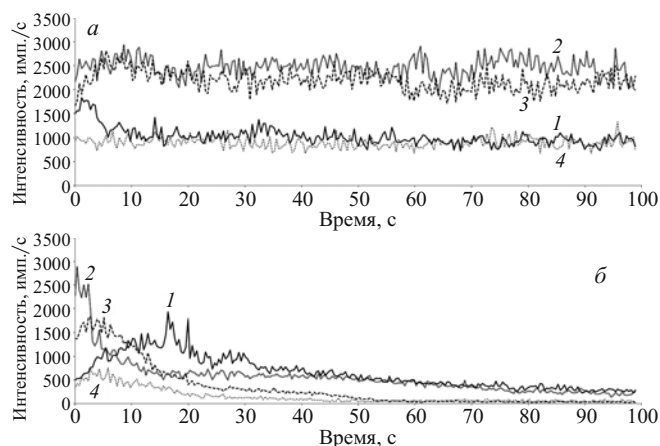


Рис. 6. Зависимость интенсивности линии кальция от времени для диаметров фокального пятна 25 (1); 67 (2); 95 (3); 125 мкм (4): а — при режиме абляции с перемещением лазерного луча; б — при режиме абляции «в точке»

SRM-612 и GSE-1G, а в табл. 5 — КОЧ определения элементов относительно Fe в образцах GSE-1G и Mass-1. Из таблиц видно, что хотя для многих элементов КОЧ определения в различных матрицах различаются не более чем на 10–15 %, для ряда элементов имеет место значительное расхождение. Так, например, КОЧ определения элементов с массами более 100 в образце GSE-1G в 1,5–2 раза ниже, чем в образцах SRM-612 и Mass-1. Таким образом, для обеспечения правильности анализа желательно использовать не один внутренний стандарт, а несколько — в различных диапазонах масс и с различными потенциалами ионизации.

В заключение хотелось бы остановиться на сравнении двух режимов работы системы лазерной абляции: абляции с неподвижным лазерным лучом (так называемый режим абляции «в точке») и с перемещением лазерного луча по поверхности образца с некоторой скоростью. Есть задачи, в которых может быть реализован только один из этих режимов, например, при анализе малых образцов или включений может быть использован только первый режим, а при измерении профиля распределения элементов по поверхности — только второй. Но остается широкий круг задач, где исследователь может сам выбирать, какой режим абляции использовать. В настоящей работе сравнительные исследования двух режимов абляции были выполнены при измерении временных профилей интенсивностей сигналов элементов для образца SRM-612. Диаметр фокального пятна изменялся от 25 до 150 мкм, скорость перемещения лазерного луча по поверхности образца во втором режиме составляла 20 мкм/с. Зависимости аналитического сигнала кальция от времени для двух режимов абляции представлены на рис. 6, а, б. Для других элементов, как основных, так и примесных, получены аналогичные результаты. Из рисунков видно, что чувствительность определения элементов в случае абляции «в точке» в не-

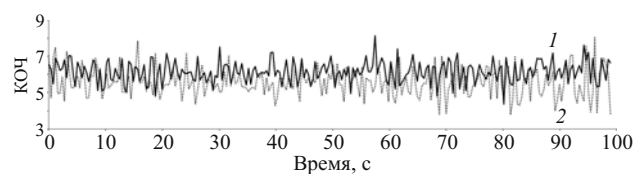


Рис. 7. Зависимость коэффициента относительной чувствительности определения Ba относительно Ca от времени: 1 — при режиме работы «в линию»; 2 — при режиме абляции «в точке» для диаметра фокального пятна 95 мкм

сколько раз ниже, чем при абляции с перемещением лазерного луча. Более того, при абляции «в точке» чувствительность падает с течением времени, и чем больше диаметр лазерного луча, т.е. чем меньше плотность мощности лазерного излучения, тем чувствительность меньше. В этом режиме чувствительность достигает максимального значения при наибольшей плотности мощности лазерного излучения. При абляции с перемещением лазерного луча чувствительность определения элементов остается постоянной во времени и принимает наибольшее значение при диаметре фокального пятна 80–100 мкм и плотности мощности $(1–2) \cdot 10^{10}$ Вт/см². Что касается коэффициентов относительной чувствительности определения, то они не меняются в течение всего времени анализа в обоих режимах абляции, что видно из рис. 7, на котором приведен вид зависимости КОЧ определения бария относительно кальция. Установлено, что КОЧ определения других элементов также остаются постоянными для обоих режимов абляции.

Таким образом, результаты изучения влияния основы анализируемой пробы на чувствительность и коэффициенты относительной чувствительности

Таблица 5. КОЧ определения элементов относительно Fe в различных матрицах ($n = 8$; $P = 0,95$)

Элемент	КОЧ	
	GSE-1G	Mass-1
Na	$0,72 \pm 0,06$	$0,61 \pm 0,04$
V	$0,67 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,02$
Cr	$0,68 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,06$
Mn	$1,22 \pm 0,05$	$1,20 \pm 0,01$
Ni	$0,52 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,02$
Co	$0,71 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,03$
Cu	$0,66 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,03$
Zn	$0,37 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,02$
Ga	$1,7 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,03$
As	$0,09 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$
Mo	$1,9 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$
Ag	$1,25 \pm 0,02$	$2,1 \pm 0,1$
Cd	$0,95 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,1$
In	$3,6 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,4$
Sn	$4,0 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,2$
Sb	$1,5 \pm 0,07$	$2,8 \pm 0,05$
Ba	$3,6 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,2$
W	$5,1 \pm 0,2$	$8,9 \pm 0,4$
Pb	$5,8 \pm 0,3$	$11,0 \pm 0,8$

определения элементов методом ЛА-ИСП-МС при различных параметрах лазерной абляции могут быть использованы для оптимизации количественного анализа. При этом следует отметить, что несмотря на простоту и экспрессность самой процедуры анализа, в условиях отсутствия адекватных градуировочных образцов получение количественных результатов анализа сопряжено с большими вычислительными трудностями. Именно оптимизация параметров измерения, интерпретация полученных результатов, выбор внутреннего стандарта(ов) требуют от аналитика известного мастерства и достаточного опыта работы в области лазерного пробоотбора. И, наконец, важно помнить, что все приведенные результаты получены для наносекундного лазера. Для фемтосекундных лазеров реализуется совершенно другой механизм абляции и сделанные в настоящей работе выводы неприменимы.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Gray A. L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source-mass spectrometry / *Analyst*. 1985. Vol. 110. P. 551 – 556.
2. Zhou H., Wang Z., Zhu Y., et al. Quantitative determination of trace metals in high-purity silicon carbide powder by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry without binders / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2013. Vol. 90. P. 55 – 60.
3. Bertini M., Izmer A., Vanhaecke F., Kruppac E. M. Critical evaluation of quantitative methods for the multi-elemental analysis of ancient glasses using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 2013. Vol. 28. P. 77 – 91.
4. Möckel R., Götze J., Sergeev S. A., et al. Trace-Element Analysis by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS): a Case Study for Agates from Nowy Kościół, Poland / *J. of Siberian Federal Univ. Engin. Technol.* 2009. Vol. 2. N 2. P. 123 – 138.
5. Sutherland F. L., Abduriyim A. Geographic typing of gem corundum: a test case from Australia / *Gemmol.* 2009. Vol. 31. N 5 – 8. P. 203 – 210.
6. Gonzalez J., Mao X. L., Roy J., et al. Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS / *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17. P. 1108 – 1113.
7. Guillon 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. Vol. 18. P. 1224 – 1230.
8. Russo R. E., Mao X., Gonzalez J. J., Mao S. S. Femtosecond laser ablation ICP-MS / *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17. P. 1072 – 1075.
9. Fernández B., Claverie F., Pécheyran C., Donard O. F. X. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS / *Trends Anal. Chem.* 2007. Vol. 26. N 10. P. 951 – 966.
10. D'Abzac F. X., Seydoux-Guillaume A. M., Chmieleff J., et al. In situ characterization of infrared femtosecond laser ablation in geological samples. Part A: the laser induced damage / *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. Vol. 27. P. 99 – 107.
11. D'Abzac F. X., Seydoux-Guillaume A. M., Chmieleff J., et al. In situ characterization of infra red femtosecond laser ablation in geological samples. Part B: the laser induced particles / *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. Vol. 27. P. 108 – 119.
12. Jochum K. P., Stoll B., Weis U., et al. Non-Matrix-Matched Calibration for the Multi-Element Analysis of Geological and Environmental Samples Using 200 nm Femtosecond LA-ICP-MS: A Comparison with Nanosecond Lasers / *Geostand Geoanal. Res.* 2014. Vol. 38. N 3. P. 265 – 292.
13. Yoo J. H., Jeong S. H., Mao X. L., et al. Evidence for phase-explosion and generation of large particles during high power nanosecond laser ablation of silicon / *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 76. N 6. P. 783 – 785.