

吴石头, 许春雪, Klaus Simon, 等. 193nm 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, 2017, 36(5): 451 - 459.

WU Shi-tou, XU Chun-xue, Klaus Simon, et al. Study on Ablation Behaviors and Ablation Rates of a 193nm ArF Excimer Laser System for Selected Substrates in LA-ICP-MS Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(5): 451 - 459.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201703290044】

## 193nm 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

吴石头<sup>1</sup>, 许春雪<sup>2\*</sup>, Klaus Simon<sup>1</sup>, 肖益林<sup>3</sup>, 王亚平<sup>2</sup>

(1. Geowissenschaftliches Zentrum, Göttingen Universität, Göttingen 37077, Germany;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

3. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 安徽 230026)

**摘要:** 探究 LA - ICP - MS 分析中不同基体的剥蚀行为和剥蚀速率, 可为激光参数设定、基体匹配选择、数据质量保证等方面提供重要参考。本文研究了 193 nm ArF 准分子激光系统对人工合成/地质样品玻璃、常见矿物和粉末压片的剥蚀行为, 同时探究了激光参数(束斑直径、能量密度和剥蚀频率)对剥蚀速率的影响情况。从剥蚀坑形貌可知, 193nm ArF 激光对玻璃和绝大多数矿物的剥蚀行为良好, 但对石英相对较差, 这可能与石英内含有微观包裹体, 剥蚀过程中局部受热不均有关。粉末压片的剥蚀行为呈现出不可控, 可通过提高粉末压片的压制压力或降低粉末颗粒的粒径来改善剥蚀行为; 当剥蚀深度大于 1.5 倍束斑直径时, 剥蚀速率随剥蚀深度的增加而逐渐减小, 剥蚀深度最多可达束斑直径的两倍左右 (RESOLUTION M - 50 型号激光系统, 3.0 J/cm<sup>2</sup> 激光能量密度); 剥蚀速率随激光能量密度的增加而增大, 但基本不受剥蚀频率 (2 ~ 20 Hz) 影响。不同基体具有特征的剥蚀速率, 本文报道了 43 种基体的剥蚀速率参数, 总体而言, NIST 系列玻璃的剥蚀速率大于地质样品玻璃, 碳酸盐矿物和硫化物矿物大于硅酸岩矿物, 粉末压片大于玻璃和常见矿物。

**关键词:** LA - ICP - MS; 193nm ArF 激光; 剥蚀行为; 剥蚀速率; 能量密度

**中图分类号:** O657.63      **文献标识码:** A

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA - ICP - MS) 已经广泛应用于分析地球化学领域<sup>[1-2]</sup>, 如单矿物微区分析<sup>[3-6]</sup>、年代学研究<sup>[7-10]</sup>、地热温度计<sup>[11-12]</sup>和全岩分析<sup>[13-14]</sup>等方面。近年来, 学者围绕元素分馏<sup>[15-17]</sup>、基体效应<sup>[18-19]</sup>、校准策略<sup>[20-22]</sup>和标准物质研制<sup>[12, 23-27]</sup>等科学问题开展了深入探究, 这在很大程度上推动了该技术的应用和发展。激光剥蚀是该分析技术的关键组成部分, 已有研究表明不同基体具有特征剥蚀行为和剥蚀速率<sup>[28]</sup>。探究不同基体的剥蚀行为和剥蚀速率具有重要的科学意义<sup>[29]</sup>, 如: ①有助于了解元素分馏效应机

理<sup>[30]</sup>; ②为剥蚀质量校准提供参考; ③为实验室间数据比对提供一定的解释<sup>[31-32]</sup>; ④满足单矿物深度剖面分析<sup>[28]</sup>、岩石薄片矿物直接分析、高空间分辨率分析<sup>[33]</sup>等应用需求。

不同波长激光 (193 nm、213 nm、266 nm) 对不同基体的剥蚀行为和剥蚀速率已有报道, 如 Günther 等<sup>[34]</sup>探究了 193 nm 和 266 nm 激光对 NIST612 的剥蚀情况, 表明在相似的能量密度下, 两种激光对 NIST612 剥蚀速率大致相同, 并发现 193 nm 激光剥蚀出的颗粒更细。Jeffries 等<sup>[35]</sup>对比了 213 nm 和 266 nm 激光的剥蚀特征, 研究发现激光波长越短,

收稿日期: 2017 - 03 - 29; 修回日期: 2017 - 07 - 09; 接受日期: 2017 - 07 - 15

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目 (YYWF201622); 国家公派留学基金 (201306410007)

作者简介: 吴石头, 在读博士研究生, 研究方向为地球化学。E-mail: wushitou111@hotmail.com。

通讯作者: 许春雪, 博士, 副研究员, 研究方向为标准物质研制。E-mail: xuchunxue1980@163.com。

样品的剥蚀行为越好。Borisov 等<sup>[29]</sup>研究了 266 nm 激光剥蚀速率受能量密度的影响情况,发现剥蚀速率随激光能量密度的变化而变化。Horn 等<sup>[28]</sup>探究了 193 nm 和 266 nm 激光对 NIST 系列玻璃和若干金属基体的剥蚀速率。Kuhn 等<sup>[36]</sup>探究了 193 nm 激光对 NIST610 和锆石标准 91500 的剥蚀行为,发现 NIST610 的剥蚀速率是锆石标准 91500 的 1.5 倍。已有文献主要集中在 NIST 系列玻璃、金属和锆石等基体。LA-ICP-MS 已广泛应用于地质样品玻璃、常见矿物、粉末压片等基体的元素分析。这些基体可提供更丰富的地球化学信息,而目前对这些基体的剥蚀行为和剥蚀速率研究较少。

193nm ArF 准分子激光系统,因其能量稳定、吸收度好和仪器维护简单等特点,目前在国内外 LA-ICP-MS 实验室占有较大比例,因此研究 193nm ArF 准分子激光系统的剥蚀行为和剥蚀速率,具有重要的实用价值。本文系统研究了人工合成/地质样品玻璃、常见矿物以及岩石粉末压片等基体的 193nm ArF 激光剥蚀行为,从剥蚀坑形貌角度分析了不同基体的剥蚀效果,同时探究了激光参数(束斑直径、能量密度和剥蚀频率)对剥蚀速率的影响情况,并报道了 43 种不同基体的剥蚀速率参数。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

本文采用 LA-ICP-MS 和形状测量激光显微仪探究了 193nm ArF 准分子激光对不同基体的剥蚀行为和剥蚀速率,其中 LA-ICP-MS 用于样品剥蚀,形状测量激光显微系统用于剥蚀坑形貌采集和剥蚀坑深度测量。

#### 1.1.1 LA-ICP-MS 仪器及工作参数

LA-ICP-MS 为 RESolution M-50 型号

193nm ArF 准分子激光器(澳大利亚 ASI 公司)与 Element 2 双聚焦扇形磁场 ICP-MS(美国 ThermoScientific 公司)联用的 LA-ICP-MS 系统。仪器的主要工作参数见表 1。选用激光能量输出功率固定模式,使得激光能量输出恒定。由于激光经过光路后会有不同程度的损失,故本文采用能量测量器(型号:FieldMasITM,德国 Coherent 公司)对实际到达样品表面的激光能量进行了测量,以确保激光能量密度数据的准确性。

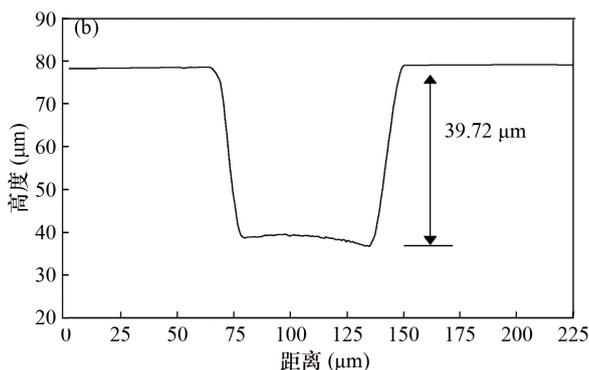
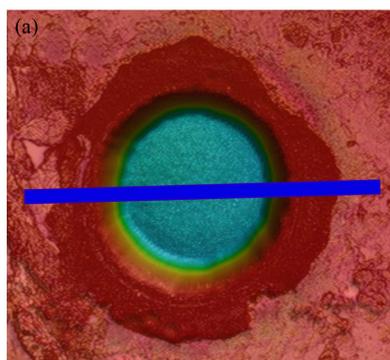
表 1 LA-ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 Operation conditions of LA-ICP-MS system

激光剥蚀系统		电感耦合等离子体质谱	
激光类型	RESolution M-50 ArF 准分子	ICP-MS	Element 2
波长	193 nm	RF 功率	1500 W
脉冲时间	20 ns	屏蔽圈(Pt)	悬浮
能量密度	1.0~11.0 J/cm <sup>2</sup>	冷却气(Ar)流量	15.00 L/min
激光频率	2~20 Hz	辅助气(Ar)流量	1.00 L/min
剥蚀池	Laurin Technic S-155	载气(Ar)流量	0.95 L/min
激光束斑直径	10~90 μm	停留时间	10 ms
剥蚀气(He)流量	0.65 L/min	检测器	计数与模拟
剥蚀时间	20~120 s	分辨率	低(~300)

#### 1.1.2 形状测量激光显微系统

采用 VK-X200 series 型号的形状测量显微系统(德国 Keyence 公司)采集了样品剥蚀坑形貌和剥蚀深度等信息。该显微系统配置了 408 nm 紫外激光光源和 16-bit 光电倍增管,同时配置 4 个物镜,分别为 10×、20×、50×和 150×,所有实验数据和形貌图像是在 10×和 20×物镜下采集的。数据处理在仪器自带的软件(MultiFileAnalyzer)中进行,包括剥蚀坑形貌分析和剥蚀深度测量,其中剥蚀深度测量如图 1 所示。从图 1 中可看出,随剥蚀深度的增加,



(a) 样品表面剥蚀坑三维形貌图;(b) 剥蚀坑深度测量图。

图 1 形状测量激光显微系统对剥蚀坑形貌和剥蚀深度等信息采集及分析过程(这里的样品为 NIST610)

Fig. 1 Assessment process of a laser crater generated during ablation procedure based on Laser Scanning Confocal Microscope (The material shown here is NIST610)

剥蚀坑直径越小,剥蚀坑呈现倒锥形,这可能与随剥蚀深度增加、激光动态不聚焦有关<sup>[28]</sup>。

### 1.2 实验样品

目前 LA-ICP-MS 的分析对象主要包括人工合成/地质样品玻璃、常见矿物和粉末压片,故本文选用了 18 种人工合成/地质样品玻璃(均为 LA-ICP-MS 标准物质)、20 种常见矿物和 5 种粉末压片,总共 43 种基体,探究了其剥蚀行为和剥蚀速率。人工合成/地质样品玻璃包括 NIST、MPI-DING、UGSG 和 CGSG 等系列玻璃标准物质。

人工合成玻璃标准物质: NIST610、NIST612、NIST614、GSD-1G。

地质样品玻璃标准物质: StHs6/80-G、ATHO-G、Tl-G、ML3B-G、KL2-G、GOR128-G、GOR132-G、BCR-2G、BHVO-2G、BIR-1G、CGSG-1、CGSG-2、CGSG-4、CGSG-5。

常见矿物:长石(斜长石和正长石),石榴子石,绿帘石,方柱石,角闪石,锆石(91500、CJ-1、Plešovice),云母(黑云母和白云母),方钠石,钛铁矿,辉石,绿泥石,橄榄石,赤铁矿,磷灰石,方解石,石笋,蛇纹石,石灰石,黄铁矿,石英<sup>[12]</sup>。

粉末压片标准物质为:GBW07130、G1RF-85a、MACS-3、MASS-1、PB40-1。

GBW07130 粉末压片是采用国家标一级准物质 GBW07130(大理岩)粉末,在 160 吨的压力下压制而成;G1RF-85a 和 PB40-1 为实验室内部岩石粉末标准物质(基体分别为花岗岩和苦橄岩),经水磨法磨至纳米级( $d_{50}$ :730 nm),在 20 吨压力下压制而

成。详细的水磨法流程,参见文献[37]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 剥蚀坑形貌特征

样品的剥蚀坑形貌特征可为 LA-ICP-MS 数据质量解释提供一定的参考,如 Zhang 等<sup>[38]</sup>从剥蚀坑形貌角度解释了玻璃的分析精密度好于粉末压片的原因。本文采用形状测量显微系统采集了不同基体的剥蚀坑形貌图,基体分别为人工合成玻璃(NIST610)、地质样品玻璃(BCR-2G)、磷灰石、黄铁矿、石英以及三个岩石粉末压片(MACS-3、GBW07130、PB40-1),结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出,人工合成玻璃(NIST610)、地质样品玻璃(BCR-2G)和磷灰石的剥蚀坑呈现规则的圆形,表明 193 nm 激光对这三种基体的剥蚀效果良好;黄铁矿的剥蚀坑边缘稍有变形,晕轮效应明显,并附有少量的熔融现象,这可能与黄铁矿的导热性较差有关;石英的剥蚀坑极不规则,剥蚀坑边缘呈现菱角,表明在剥蚀过程中样品发生了迸溅,这可能与石英内含有微观包裹体和剥蚀过程中局部受热不均匀有关。Jeffries 等<sup>[35]</sup>研究表明激光能量吸收度小的矿物(如石英和氟化镁),剥蚀行为较差。石英的激光能量吸收度小也可能是导致其剥蚀行较差的原因之一;MACS-3 剥蚀行为呈现出不可控,这与粉末压片的黏合度有关,Zhang 等<sup>[38]</sup>研究表明相比于玻璃基体,粉末压片的精密度较差。结合本文的实验结果可知,粉末压片的不可控剥蚀行为是导致精密度较差的原因之一。GBW07130 和 PB40-1

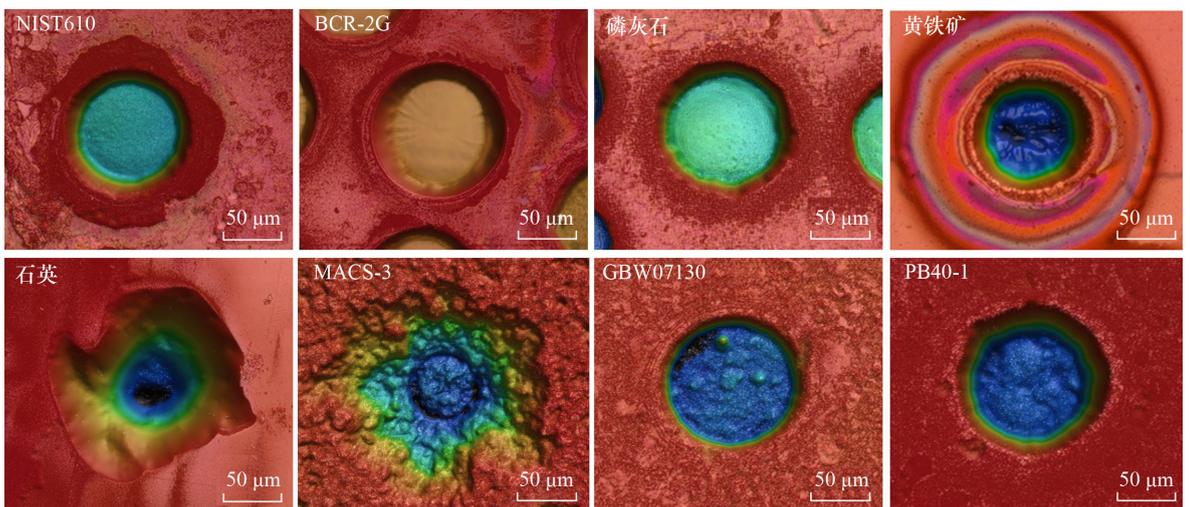


图 2 NIST610、BCR-2G、磷灰石、黄铁矿、石英、MACS-3、GBW07130 和 PB40-1 的剥蚀坑三维形貌图(激光能量密度为  $5.0 \text{ J/cm}^2$ , 束斑直径为  $75 \mu\text{m}$ )

Fig. 2 3D topographic images of laser generated craters of NIST610, BCR-2G, apatite, pyrite, quartz, MACS-3, GBW07130 and PB40-1. Laser ablation conditions are that energy density is  $5.0 \text{ J/cm}^2$  and spot size is  $75 \mu\text{m}$

同样是岩石粉末压片,但其剥蚀效果良好。分析原因可知,GBW07130是采用160吨的高压压制而成,PB40-1为纳米颗粒粉末压片,通过提高压片压制的压力或降低粉末颗粒的粒度能有效提高压片的黏合度,进而改善剥蚀行为<sup>[14,37]</sup>。综上可知,193 nm激光对玻璃和大部分矿物来说,剥蚀行为良好,但对于石英和粉末压片的剥蚀效果较差。对于粉末压片,可通过提高粉末压片的压制压力或降低粉末颗粒的粒径来改善剥蚀效果。

## 2.2 激光参数对剥蚀速率的影响情况

激光参数(如束斑直径、能量密度和剥蚀频率)对剥蚀速率有较大影响,本文探究了束斑直径、能量密度和剥蚀频率等激光参数对剥蚀速率影响情况。

### 2.2.1 束斑直径对剥蚀速率的影响

近年来LA-ICP-MS高空间分辨率分析越来越受到重视<sup>[33]</sup>,如单矿物元素成像<sup>[39-40]</sup>,因此了解束斑直径对剥蚀速率的影响情况,可为这些应用提供必要的参考。本文以NIST610为研究对象,探究了剥蚀速率随束斑直径的变化情况,结果如图3所示。

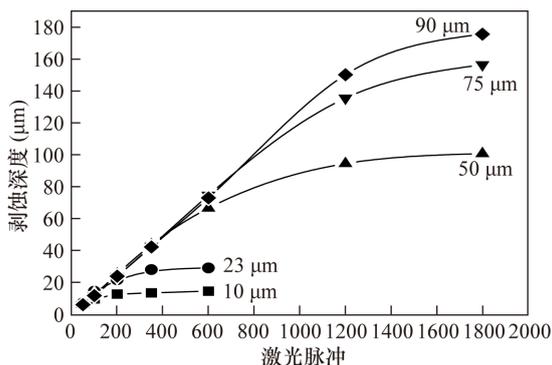


图3 不同束斑直径下剥蚀深度随激光脉冲的变化情况(激光能量密度为 $3.0 \text{ J/cm}^2$ ,剥蚀频率为 $10 \text{ Hz}$ )

Fig. 3 The relationship of ablation depth and laser pulses at different laser spot size. Laser ablation conditions are that energy density is  $3.0 \text{ J/cm}^2$  and frequency is  $10 \text{ Hz}$

从图3中可以看出,当剥蚀深度小于1.5倍束斑直径时(剥蚀深度:束斑直径 $< 1.0: 1.5$ ),剥蚀深度随着激光脉冲的增加,呈线性增长;当剥蚀深度大于1.5倍束斑直径时,剥蚀深度的增加量逐渐减小,表明剥蚀速率逐渐降低;当剥蚀深度为束斑直径的两倍左右时,剥蚀深度基本不随激光脉冲的增加而变化,说明此时剥蚀速率为零。随着剥蚀深度的增加,如当剥蚀深度大于1.5倍束斑直径大于时,剥蚀速率逐渐下降,这可能与激光动态聚焦有关<sup>[41]</sup>。

通常,激光聚焦于样品表面,随着剥蚀深度的增加,激光会发生一定程度的不聚焦,激光能量吸收率下降,进而导致剥蚀速率下降。Mank等<sup>[30]</sup>报道剥蚀深度/束斑直径可达6,而本文实验表明,采用RESolution M-50型号激光系统,在 $3.0 \text{ J/cm}^2$ 能量密度下,剥蚀深度最多可达束斑直径的两倍左右,这可能与所采用的激光系统不同有关,不同光路和聚焦系统可直接影响到剥蚀深度<sup>[30,42]</sup>。结合本文的数据可知,当采用LA-ICP-MS进行高空间分辨率分析时,特别是当束斑直径小于 $15 \text{ mm}$ 时,对能量密度、剥蚀频率、剥蚀时间等激光参数进行细致的优化是非常有必要的。

### 2.2.2 能量密度和剥蚀频率对剥蚀速率的影响

能量密度和剥蚀频率是LA-ICP-MS测量的重要设置参数,特别是在进行单矿物深度剖面分析时<sup>[43]</sup>,同时激光能量密度还是影响元素分馏效应的因素之一<sup>[44-45]</sup>。本文采用人工合成玻璃(NIST610)、地质样品玻璃(BCR-2G)、磷灰石、方解石以及角闪石等5种不同的基体,探究了剥蚀速率随能量密度和剥蚀频率的变化情况,结果如图4所示。

图4的数据显示,随着能量密度的增加,剥蚀速率逐渐增长,但不同的基体的剥蚀速率增长情况不一致。当能量密度小于 $4.0 \text{ J/cm}^2$ 时,NIST610、方解石和角闪石的剥蚀速率增长速度较快,在大于 $4.0 \text{ J/cm}^2$ 时增长较慢,而对于BCR-2G和磷灰石,随着能量密度的增加,剥蚀速率基本上呈线性增长。Mao等<sup>[46]</sup>研究表明随着能量密度的增加,剥蚀点位会发生等离子体屏蔽效应,使得样品激光能量吸收率降低。对于NIST610、方解石和角闪石基体,当能量密度大于 $4.0 \text{ J/cm}^2$ 时,剥蚀点位可能发生了等离子体屏蔽效应,使得剥蚀速率增长速率降低。等离子体屏蔽效应的发生与否,与样品基体有关,这可能是解释BCR-2G和磷灰石不同于其他三种基体的原因。Russo等<sup>[47]</sup>也曾报道了随能量密度的增加,剥蚀机理会发生变化,进而影响到剥蚀速率。激光频率可能会影响剥蚀过程中形成的等离子体,进而改变剥蚀速率,但本文的研究表明,激光频率在 $2 \sim 20 \text{ Hz}$ 范围内,剥蚀速率并没有发生变化,表明剥蚀速率不受激光频率的影响。

## 2.3 不同基体的剥蚀速率

样品基体的激光能量吸收率、硬度和密度等参数均可能影响其剥蚀速率。本文系统探究了43种不同基体的剥蚀速率,包括人工合成/地质样品玻璃、常见矿物和粉末压片,结果如图5所示,其中长石的剥蚀速率为斜长石和正长石的平均值,锆石的

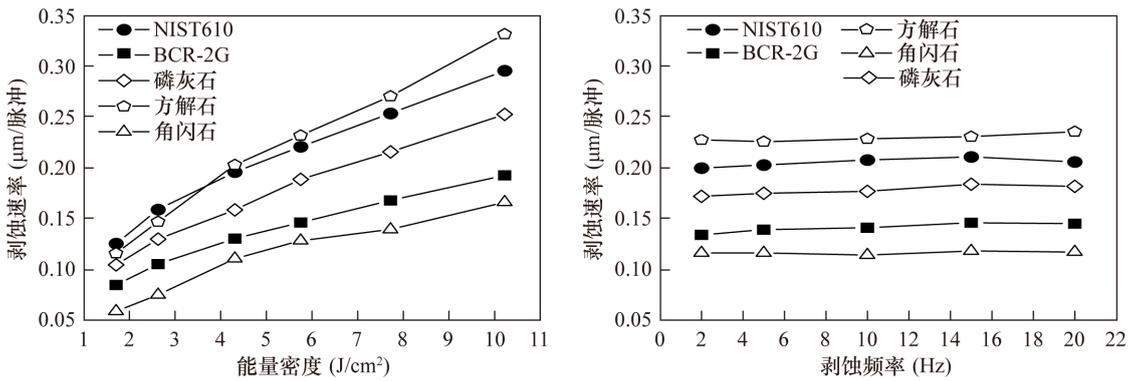


图 4 剥蚀速率随激光能量密度和剥蚀频率的变化情况。能量密度实验是在设定激光频率 5 Hz、束斑直径 75 μm、剥蚀时间 20 s 等固定参数下,通过改变能量密度来进行;剥蚀频率实验是在设定能量密度为 4.2 J/cm<sup>2</sup>、束斑直径 75 μm、150 激光脉冲等固定参数下,通过改变剥蚀频率来进行

Fig. 4 The variations of ablation rate with respect to energy density and laser frequency. For the energy density experiment, the laser parameters are given as laser frequency (5 Hz), spot size (75 μm), and ablation time (20 s). For the laser frequency experiment, the laser parameters are given as energy density (4.2 J/cm<sup>2</sup>), spot size (75 μm), and laser pulses (150)

剥蚀速率为 91500、CJ-1 和 Plešovice 的平均值。从图 5 中可以看出不同基体的剥蚀速率有很大的差别,最小的为长石 (~0.055 μm/脉冲),最大的为 PB40-1 (3.650 μm/脉冲),二者相差超过 6 倍。

下面以人工合成/地质样品玻璃、常见矿物以及粉末压片三大类进行讨论。这里需要指出的是,由于各实验室的激光光路和聚焦系统不同,以及玻璃化学成分和矿物结构等方面的不同,这里所报道的剥蚀速率仅代表本文所研究的样品。

### 2.3.1 人工合成/地质样品玻璃的剥蚀速率

从图 5 中可以看出,不同类型(或化学成分)的玻璃具有不同的剥蚀速率。NIST 系列玻璃(人工合成)的剥蚀速率基本相同,且明显大于地质样品玻璃,同时各地质样品玻璃之间也稍有不同。NIST 系列玻璃的剥蚀速率基本上不随玻璃透明度(NIST610 ~ NIST614 透明度逐渐增加)的变化而改变,表明 193 nm 激光的吸收率不受基体透明度的影响,这与 Horn 等<sup>[28]</sup>报道的结果一致。GSD-1G 也是人工合成玻璃,但其剥蚀速率明显不同于 NIST 系列玻璃,表明剥蚀速率不受人工合成或天然形成等条件影响,影响剥蚀速率的原因可能与玻璃主量成分有关。此外,玻璃的物理性质,如淬火温度、淬火时间、密度等,也可能是影响剥蚀速率的因素。Hu 等<sup>[17]</sup>报道了 NIST610 的剥蚀速率是 GSE-1G 的 1.5 倍左右。地质样品玻璃的剥蚀速率与其岩性特征呈现出一定相关性,酸性玻璃(如 ATHO-G)的剥蚀速率要比基性玻璃(如 BIR-1G)大。影响玻璃剥蚀速率的因素需进一步探究。综上可知,193 nm 激光在剥蚀 NIST 系列玻璃和地质样品玻璃时,

存在一定的基体效应,这可能与其激光能量吸收率有关。

### 2.3.2 常见矿物的剥蚀速率

不同矿物之间的剥蚀速率差别很大,最小为长石,最大为石英。总体而言,碳酸盐矿物和硫化物的剥蚀速率比硅酸盐矿物大。影响矿物剥蚀速率的主要因素有激光能量吸收率、矿物硬度、矿物密度等。密度较大(如石榴子石)、硬度较大(如锆石)的矿物剥蚀速率较小。石英的剥蚀速率较大,可能与其剥蚀过程样品“迸溅效应”有关。目前尚未有文献报道长石的 193 nm 激光能量吸收率,Jerffies 等<sup>[35]</sup>报道了长石的 266 nm 激光能量吸收率较低,虽然同一样品对 266 nm 和 193 nm 激光的能量吸收率不同<sup>[28]</sup>,但仍可在一定程度上推断导致长石的剥蚀速率低的原因,与其 193 nm 激光吸收效率低有关。由于不同矿物具有特征的剥蚀速率,因此单位时间内剥蚀质量可能会不一样,故在采用非基体校准匹配时,必须要对剥蚀质量进行校准,如采用内标元素或基体归一化等策略。

### 2.3.3 粉末压片的剥蚀速率

相比于人工合成/地质样品玻璃和常见矿物,粉末压片的剥蚀速率较大,同时各粉末压片之间也有较大的差别,这可能与其黏合度有关。粉末压片主要是靠颗粒间附着力黏合在一起,剥蚀过程中涉及更多的机械剥蚀。通过提高压制压力或降低粉末颗粒粒度,可有效改善剥蚀效果(图 2)。相比于 MACS-3(剥蚀效果较差),GBW07130(160 吨高压压制)和 G1RF-85a(纳米粉末颗粒)的剥蚀速率相对较小。剥蚀效果差可能会导致较大的剥蚀速率,



- 23-35.
- [7] Yuan H L, Gao S, Liu X M, et al. Accurate U-Pb age and trace element determinations of zircon by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28(3): 353-370.
- [8] Li C Y, Zhang R Q, Ding X, et al. Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS [J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 72: 313-322.
- [9] Yang Y H, Wu F Y, Li Y, et al. *In situ* U-Pb dating of bastnaesite by LA-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(6): 1017-1023.
- [10] Zack T, Stockli D F, Luvizotto G L, et al. *In situ* U-Pb rutile dating by LA-ICP-MS: <sup>208</sup>Pb correction and prospects for geological applications [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2011, 162(3): 515-530.
- [11] Cruz-Uribe A M, Mertz-Kraus R, Zack T, et al. A new LA-ICP-MS method for Ti in quartz: Implications and application to high pressure rutile-quartz veins from the Czech Erzgebirge [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 41(1): 29-40.
- [12] Audétat A, Garbe-Schönberg D, Kronz A, et al. Characterisation of a natural quartz crystal as a reference material for microanalytical determination of Ti, Al, Li, Fe, Mn, Ga and Ge [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2015, 39(2): 171-184.
- [13] He Z, Huang F, Yu H, et al. A flux-free fusion technique for rapid determination of major and trace elements in silicate rocks by LA-ICP-MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(1): 5-21.
- [14] Peters D, Pettke T. Evaluation of major to ultra trace element bulk rock chemical analysis of nanoparticulate pressed powder pellets by LA-ICP-MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2017, 41(1): 5-28.
- [15] Tang M, Arevalo Jr R, Goreva Y, et al. Elemental fractionation during condensation of plasma plumes generated by laser ablation: A ToF-SIMS study of condensate blankets [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(11): 2316-2322.
- [16] 吴石头, 王亚平, 詹秀春, 等. CGSG 系列标准物质元素分馏效应及主量微量元素单元内均匀性探究 [J]. *岩矿测试*, 2016, 35(6): 612-620.
- Wu S T, Wang Y P, Zhan X C, et al. Study on the elemental fractionation effect of CGSG reference materials and the related within-unit homogeneity of major and trace elements [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(6): 612-620.
- [17] Hu Z C, Liu Y S, Chen L, et al. Contrasting matrix induced elemental fractionation in NIST SRM and rock glasses during laser ablation ICP-MS analysis at high spatial resolution [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(2): 425-430.
- [18] Jochum K P, Stoll B, Weis U, et al. Non-matrix-matched calibration for the multi-element analysis of geological and environmental samples using 200nm femtosecond LA-ICP-MS: A comparison with nanosecond lasers [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2014, 38(3): 265-292.
- [19] Sylvester P J. Matrix effects in laser ablation ICP-MS. *Laser ablation ICP-MS in the earth sciences: Current practices and outstanding issues* (Sylvester P, ed.) [J]. *Mineralogical Association of Canada*, 2008, 40: 67-78.
- [20] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1-2): 34-43.
- [21] Jackson S E. Calibration strategies for elemental analysis by LA-ICP-MS. *Laser ablation ICP-MS in the earth sciences: Current practices and outstanding issues* (Sylvester P, ed.) [J]. *Mineralogical Association of Canada*, 2008, 40: 169-188.
- [22] Paton C, Woodhead J D, Hellstrom J C, et al. Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(3): 1-36.
- [23] 吴石头, 王亚平, 许春雪. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱元素微区分析标准物质研究进展 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34(5): 503-511.
- Wu S T, Wang Y P, Xu C X. Research progress on reference materials for *in situ* elemental analysis by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(5): 503-511.
- [24] Yang Q C, Jochum K P, Stoll B, et al. BAM-S005 type A and B: New silicate reference glasses for microanalysis [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2012, 36(3): 301-313.
- [25] Jochum K P, Wilson S A, Becker H, et al. FeMnO<sub>x</sub>-1: A new microanalytical reference material for the investigation of Mn-Fe rich geological samples [J]. *Chemical Geology*, 2016, 432: 34-40.
- [26] Tabersky D, Luechinger N A, Rossier M, et al. Development and characterization of custom-engineered and compacted nanoparticles as calibration materials for quantification using LA-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(6): 955-962.

- [27] Klemme S, Prowatke S, Münker C, et al. Synthesis and preliminary characterisation of new silicate, phosphate and titanite reference glasses [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2008, 32(1): 39–54.
- [28] Horn I, Guillon M, Günther D. Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles—Implications for LA-ICP-MS [J]. *Applied Surface Science*, 2001, 182(1–2): 91–102.
- [29] Borisov O V, Mao X, Russo R E. Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2000, 55(11): 1693–1704.
- [30] Mank A J G, Mason P R D. A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14(8): 1143–1153.
- [31] Li X, Liu X, Liu Y, et al. Accuracy of LA-ICPMS zircon U-Pb age determination; An inter-laboratory comparison [J]. *Science China Earth Sciences*, 2015, 58(10): 1722–1730.
- [32] Horstwood M S, Košler J, Gehrels G, et al. Community-derived standards for LA-ICP-MS U-(Th)-Pb geochronology-uncertainty propagation, age interpretation and data reporting [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(3): 311–332.
- [33] 吴石头, 王亚平, 许春雪, 等. 193nm ArF 准分子激光剥蚀系统高空间分辨率下元素分馏研究 [J]. *分析化学*, 2016, 44(7): 1035–1041.  
Wu S T, Wang Y P, Xu C X, et al. Elemental fractionation studies of 193nm ArF excimer laser ablation system at high spatial resolution mode [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(7): 1035–1041.
- [34] Günther D, Heinrich C A. Comparison of the ablation behaviour of 266nm Nd:YAG and 193nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14(9): 1369–1374.
- [35] Jeffries T E, Jackson S E, Longrich H P. Application of a frequency quintupled Nd:YAG source ( $\lambda = 213\text{nm}$ ) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13(9): 935–940.
- [36] Kuhn B K, Birbaum K, Luo Y, et al. Fundamental studies on the ablation behaviour of Pb/U in NIST 610 and zircon 91500 using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry with respect to geochronology [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(1): 21–27.
- [37] Garbe-Schonberg D, Müller S. Nano-particulate pressed powder tablets for LA-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(6): 990–1000.
- [38] Zhang C, Hu Z, Zhang W, et al. A green and fast laser fusion technique for bulk silicate rock analysis by laser ablation ICP-MS [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(20): 10088–10094.
- [39] Ubide T, McKenna C A, Chew D M, et al. High-resolution LA-ICP-MS trace element mapping of igneous minerals: In search of magma histories [J]. *Chemical Geology*, 2015, 409: 157–168.
- [40] Raimondo T, Payne J, Wade B, et al. Trace element mapping by LA-ICP-MS: Assessing geochemical mobility in garnet [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2017, 172(4): 17.
- [41] Bi M, Ruiz A M, Gornushkin I, et al. Profiling of patterned metal layers by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. *Applied Surface Science*, 2000, 158(3–4): 197–204.
- [42] Müller W, Shelley M, Miller P, et al. Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(2): 209–214.
- [43] Steely A N, Hourigan J K, Juel E. Discrete multi-pulse laser ablation depth profiling with a single-collector ICP-MS: Sub-micron U-Pb geochronology of zircon and the effect of radiation damage on depth-dependent fractionation [J]. *Chemical Geology*, 2014, 372: 92–108.
- [44] Jackson S E, Günther D. The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(3): 205–212.
- [45] Gaboardi M, Humayun M. Elemental fractionation during LA-ICP-MS analysis of silicate glasses: Implications for matrix-independent standardization [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(9): 1188–1197.
- [46] Mao X L, Russo R E. Invited paper observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles [J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1996, 64(1): 1–6.
- [47] Russo R E, Mao X L, Liu C, et al. Laser assisted plasma spectrochemistry: Laser ablation [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(9): 1084–1089.

# Study on Ablation Behaviors and Ablation Rates of a 193nm ArF Excimer Laser System for Selected Substrates in LA-ICP-MS Analysis

WU Shi-tou<sup>1</sup>, XU Chun-xue<sup>2\*</sup>, Klaus Simon<sup>1</sup>, XIAO Yi-lin<sup>3</sup>, WANG Ya-ping<sup>2</sup>

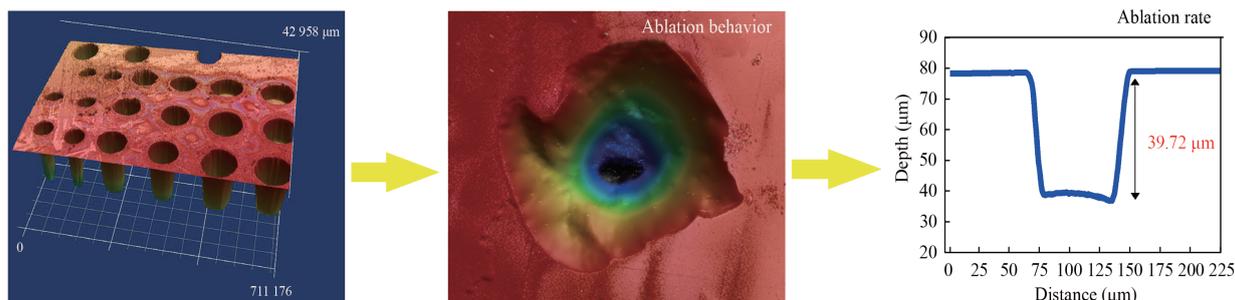
(1. Geowissenschaftliches Zentrum, Göttingen Universität, Göttingen 37077, Germany;

2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

3. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

## Highlights

- Ablation behaviors of 193nm ArF excimer laser for silicate glasses, common minerals, and powder pellets were systematically investigated.
- Except for quartz, glasses and most of minerals have the controllable ablation behaviors.
- Powder pellets have worse ablation behaviors, while their ablation behaviors could be improved either by increasing the tableting pressure or by decreasing the particle grain size.
- Ablation rate data of 43 different sample substrates were presented in this paper. In general, the ablation rates of powder pellets are larger than those of glasses and minerals, the ablation rates of carbonates and sulfides are larger than those of silicate minerals.



**Abstract:** Understanding laser ablation behaviors of different target materials is essential for optimum laser parameters, external reference materials selection, as well as for data quality assurance. In this study, ablation behaviors of a 193nm ArF excimer laser for silicate glasses, common minerals, and powder pellets were investigated. Ablation rates influenced by laser parameters (including spot size, energy density, and laser frequency) were evaluated. Topographic images of craters generated during ablation illustrate that glasses and most minerals have controllable ablation behaviors, except for quartz. The worse ablation behavior of quartz may be ascribed to the micro-fluid inclusions, which could result in the overheating effect in laser pits. In general, powder pellets have worse ablation behaviors, but the increase of tableting pressure or reducing the particle grain size could improve the ablation behaviors. Ablation rates gradually decrease if the ablation depth is larger than 1.5 times of the spot size. The maximum ablation depth can reach twice the spot size when the energy density is  $3.0 \text{ J/cm}^2$  for the RESolution M - 50 laser system). Ablation rates increase with the increase of laser energy density, but ablation rates are not affected by the laser frequency (2 - 20 Hz). Ablation rates are specific to the individual substrates. In conclusion, the ablation rate data of 43 substrates, in which ablation rates of powder pellets are larger than glasses and minerals, whereas those of carbonates and sulfides are larger than silicate minerals, and those of NIST glasses are larger than geological glasses.

**Key words:** LA-ICP-MS; 193nm ArF excimer laser; ablation behavior; ablation rate; energy density