

# 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法测定金属镀锡层的厚度

金献忠, 谢健梅, 陈建国

(宁波检验检疫科学技术研究院, 浙江 宁波 315012)

**摘要:** 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA - ICP - MS)应用于测定金属镀锡层的厚度时激光脉冲能量的大小及其稳定性会影响分析结果的准确度。本文采用一款自制的皮秒激光剥蚀固体进样系统(psLA),与ICP - MS联用建立了一种测定金属镀锡层厚度的方法。在激光脉冲能量为12  $\mu\text{J}$ ,散焦距离为625  $\mu\text{m}$ 的条件下采集锡和镀锡层基材元素检测同位素的时间分辨图,根据提出的边界确定规则确定了剥蚀镀锡层的时间,同时根据厚度标准片计算单位脉冲剥蚀量。该方法的单位脉冲剥蚀量为88 nm/pulse,厚度分辨率为0.40  $\mu\text{m}$ ,应用于测定钢镀锡厚度标准片、铜镀锡厚度标准片、有涂层马口铁和镀锡不锈钢带等样品,测定值与认定值的最大偏差为0.5  $\mu\text{m}$ 。本方法避免了激光脉冲能量的不稳定使得单位脉冲剥蚀量发生变化的问题,提高了镀层厚度测定的准确度,适用于各种形态、各种规格金属镀层厚度的测定,也可应用于生命科学、考古、环境、司法等领域。

**关键词:** 镀锡层; 涂层; 厚度; 皮秒激光剥蚀(psLA); 电感耦合等离子体质谱法

**中图分类号:** O657. 63      **文献标识码:** A

金属镀锡层主要存在于镀锡薄板(俗称马口铁)。镀锡薄板将钢的强度和成型性与锡的耐蚀性和美观性相结合,具有耐腐蚀、无毒、耐震、耐火、强度高特性,广泛用作食品罐、饮料罐、油脂罐、化学品罐、饼干盒以及文具盒等产品的制造材料。镀锡层厚度是镀锡薄板的最重要指标之一,与其耐腐蚀性能息息相关。当镀锡层厚度为0.5 ~ 1.5  $\mu\text{m}$ 时,镀层较薄,镀锡薄板的应用受到一定限制;当镀锡层厚度小于0.5  $\mu\text{m}$ 时,为了达到耐腐蚀性能的要求,其表面往往还需进行镀铬或涂漆处理,使得目前常用的检测方法往往无法直接进行镀锡层厚度的测定。

测量金属镀层厚度的方法很多,常用的有金相显微镜法<sup>[1]</sup>、库仑法<sup>[2]</sup>、X射线荧光光谱法<sup>[3]</sup>、X射线衍射法<sup>[4]</sup>、化学滴定法等。目前可以进行深度轮廓分析的方法,如辉光放电光谱<sup>[5]</sup>、俄歇电子能谱、X射线光电子能谱<sup>[6]</sup>、激光剥蚀电感耦合等离子体发射光谱/质谱(LA - ICP - OES/MS)<sup>[7-8]</sup>等,都可以用于金属镀层厚度的测量。其中,LA - ICP - MS是一种固体样品直接分析的技术<sup>[9-10]</sup>,样品剥蚀和激发/检测条件可以分开优化,产生的信号仅依靠剥蚀出来的质

量;需要样品量少,基本能做到无损分析;对样品形状基本没要求,样品制备简单;高的空间分辨率,具有微区分析的功能,可以进行原位分析、深度分析和表面成像分析。例如,Plotnikov等<sup>[11]</sup>采用LA - ICP - MS法对钢、碳化钨/碳化钴基材上的钛化物镀层进行分析研究,认为LA - ICP - MS适合进行深度轮廓分析以及低于 $\mu\text{m}$ 数量级镀层厚度的测定;Balcaen等<sup>[12]</sup>将LA - ICP - MS技术应用于高科技工业材料的深度轮廓分析;Izmer等<sup>[13]</sup>采用LA - ICP - MS技术进行了晚太古代时期撞击球粒表面多元素分布二维图的研究。已有的研究表明,LA - ICP - MS适用于深度轮廓分析和镀层厚度分析,但由于受到激光脉冲能量的大小及其稳定性的影响,还未涉及表面有镀层或涂层的金属镀层厚度测定的研究。

本文通过选择合适的激光脉冲能量和激光束散焦距离,考察了激光脉冲能量稳定性对剥蚀时间的影响,研究了激光剥蚀有涂层金属镀锡层的情况,提出边界确定的规则,根据单位脉冲剥蚀量建立了采用LA - ICP - MS快速测定金属镀锡层厚度的方法,并将之应用于实际样品分析。

收稿日期: 2014 - 10 - 14; 修回日期: 2015 - 05 - 11; 接受日期: 2015 - 05 - 20

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2013IK010, 2012IK043)

作者简介: 金献忠,博士,高级工程师,主要从事原子光谱/质谱分析。E-mail: jinzh68@tom.com。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司):射频功率为 1150 W,炬管中心管孔径(2.0 mm,镍采样锥和截取锥,采样深度 11.0 mm,工作气体为氩气(纯度为 99.996%),等离子体气流量为 15.0 L/min,辅助气流量为 1.0 L/min,载气流量为 1.30 L/min,采用时间分辨分析模式(TRA)采集数据,各元素检测同位素为 $^{118}\text{Sn}$ 、 $^{12}\text{C}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{63}\text{Cu}$ 和 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{52}\text{Cr}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ ,驻留时间 30 ms。

自制皮秒激光剥蚀固体进样系统(psLA),psLA-ICP-MS 联用仪,采用 PL2241-20-SH/TH/FH 皮秒激光器(立陶宛 EKSPILA 公司),选用激光波长 266 nm,脉冲宽度 30 ps,脉冲频率 20 Hz,脉冲能量最大 3.0 mJ,光栏孔径 4 mm,散焦距离 625  $\mu\text{m}$ ,固定脉冲工作模式;自制样品池,体积约 5  $\text{cm}^3$ 。

SOLO 2 激光功率/能量计:加拿大 Gentec-EO 公司。

### 1.2 标准物质及样品

市购钢镀锡厚度标准片:系列号 Sn-21534(KOCOUR, USA),镀层为锡,厚度  $12.40 \pm 0.62 \mu\text{m}$ ,基材为钢;钢镀锡厚度标准片:系列号 Sn-21587(KOCOUR, USA),镀层为锡,厚度  $0.70 \pm 0.07 \mu\text{m}$ ,基材为钢;铜锡厚度标准片:系列号 Sn-21302(KOCOUR, USA),镀层为锡,厚度  $13.2 \mu\text{m}$ ,基材为铜。

实际样品为有涂层马口铁、镀锡不锈钢带。表面用分析纯无水乙醇清洁,风干后使用。

### 1.3 实验方法

采用单点剥蚀模式,ICP-MS 以跳峰方式的时间分辨分析模式(TRA)采集数据,根据各元素检测同位素时间分辨图变化的相关性,确定剥蚀金属镀锡层的时间(脉冲数),剥蚀镀锡层厚度标准片计算单位脉冲剥蚀量,进行金属镀锡层厚度的测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 激光参数的优化

#### 2.1.1 激光脉冲能量

激光剥蚀每一种金属材料时,都有一个剥蚀门槛,能量过低不能进行有效地剥蚀,能量过高会影响剥蚀坑的形貌、单位脉冲剥蚀量、剥蚀出来气溶胶的粒径分布。在进行金属镀层厚度测量时,激光脉冲能量不但要求能够剥蚀镀锡层,还要能够剥蚀金属基材,而且要有合适的剥蚀量,因而在镀锡层厚度测

量时,激光脉冲能量是一个重要的参数<sup>[11,14]</sup>。

采用钢镀锡厚度标准片(系列号 Sn-21534),当激光脉冲能量为 120  $\mu\text{J}$  和 12  $\mu\text{J}$  时,采集在聚焦情况下 $^{118}\text{Sn}$ 和 $^{56}\text{Fe}$ 的时间分辨图,其中 $^{118}\text{Sn}$ 的信号强度缩小 10 倍作图,如图 1 所示。

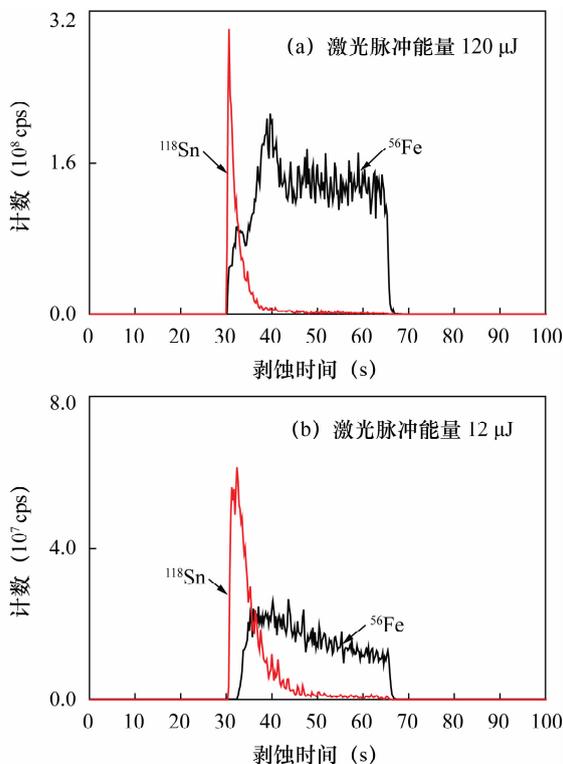


图1 不同激光脉冲能量剥蚀情况比较

Fig. 1 Comparison of ablation with different laser pulse energy

从图 1 可以看出,当激光脉冲能量为 120  $\mu\text{J}$  时,镀锡层 $^{118}\text{Sn}$ 和基材 $^{56}\text{Fe}$ 的时间分辨图信号起始点几乎是重叠的,无法有效分开,不能进行镀层厚度的测定;当激光脉冲能量为 12  $\mu\text{J}$  时,镀锡层 $^{118}\text{Sn}$ 和基材 $^{56}\text{Fe}$ 的时间分辨图信号起始点有先后了,在 30.40 s 时有 Sn 的信号没有 Fe 的信号,在 32.40 s 时出现 Fe 的信号并快速上升,同时 Sn 的信号开始快速下降,表明激光已剥蚀到基材铁,两者的时间差就是剥蚀镀锡层的时间,此种情况可以进行镀锡层厚度的测定,但由于分开的时间间隔短,单位脉冲剥蚀量大,会造成测定结果的偏差过大。

理论上,可以选择更低的激光脉冲能量进行激光剥蚀,但能量稳定性会受到影响,也不能保证不同基材都得到有效剥蚀,并且激光脉冲能量低于 10  $\mu\text{J}$  时,激光功率/能量计也无法准确测量,不利于每次实验保持脉冲能量的一致性。

### 2.1.2 激光束散焦距离

采用散焦的方法可以降低激光功率密度,减小单位脉冲剥蚀量,实现镀锡层 $^{118}\text{Sn}$ 和基材元素时间分辨图有效地分开<sup>[15]</sup>。

采用钢镀锡厚度标准片(系列号 Sn-21534),采集了激光束的散焦距离( $\mu\text{m}$ )分别为 0、125、250、375、500、625、750、875、1000 时 $^{118}\text{Sn}$ 和 $^{56}\text{Fe}$ 的时间分辨图,并进行了比较。图2是当散焦距离为625  $\mu\text{m}$ 时的时间分辨图,其中 $^{118}\text{Sn}$ 的信号强度缩小100倍作图。

从图2可以看出,在29.68 s时有 $^{118}\text{Sn}$ 的信号出现,在36.68 s时出现 $^{56}\text{Fe}$ 的信号,两信号出现的时间间隔为7.00 s,说明散焦时剥蚀镀锡层的时间明显延长。主要是由于散焦能使剥蚀坑的直径变大,激光脉冲的功率密度下降,有利于激光束平面上的能量分布均匀,有利于降低单位脉冲剥蚀量,减小剥蚀坑深度与直径的比值,也使得剥蚀深度对激光束的聚焦情况影响减小,单位脉冲剥蚀量更趋于一致,提高了镀锡层厚度测定的准确度。图3是激光剥蚀坑的形貌图,坑的周围没有溅射出来的颗粒,坑底很平,进一步说明选择的激光脉冲能量是合适的。

综上所述,进行金属镀锡层厚度的测定条件为:激光脉冲能量12  $\mu\text{J}$ ,散焦距离625  $\mu\text{m}$ 。

### 2.1.3 激光脉冲能量稳定性对剥蚀时间的影响

激光脉冲能量的变化,会使得单位脉冲剥蚀量不恒定,影响厚度测定的准确度。当激光脉冲能量从12  $\mu\text{J}$ 下降至10  $\mu\text{J}$ 时,剥蚀钢镀锡厚度标准片(系列号 Sn-21534)的 $^{118}\text{Sn}$ 和 $^{56}\text{Fe}$ 的时间分辨图如图4a所示,其中 $^{118}\text{Sn}$ 的信号强度缩小100倍作图。可以看出,当激光脉冲能量为12  $\mu\text{J}$ 时,在29.68 s时有 $^{118}\text{Sn}$ 的信号出现,在36.68 s时出现 $^{56}\text{Fe}$ 的信号,两信号出现的时间间隔达7.00 s,即剥蚀镀锡层的时间为7.00 s;当激光脉冲能量10  $\mu\text{J}$ 时,在29.68 s时有 $^{118}\text{Sn}$ 的信号出现,在37.42 s时出现 $^{56}\text{Fe}$ 的信号,两信号出现的时间间隔达7.74 s,即剥蚀镀锡层的时间为7.74 s。也就是说能量下降,剥蚀相同的镀锡层所需的时间变长,因而激光脉冲能量的稳定性在镀锡层厚度测定中至关重要,在剥蚀标准厚度片和实际样品时,激光脉冲能量需要保持一致。

## 2.2 有涂层金属镀锡层厚度的分析

用于食品、饮料、油脂及其他许多日用品包装的金属材料,主要采用电镀锡薄钢板(马口铁),并且镀锡层的厚度往往只有1  $\mu\text{m}$ 左右。为了具备较好的防腐性能,这些材料表面会涂上一层油漆,造成采用常规方法测定马口铁镀锡层的厚度非常困难。

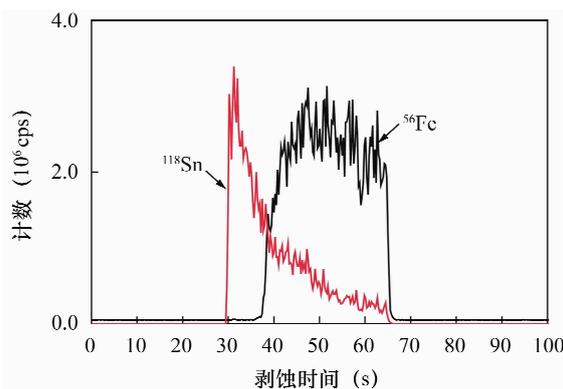


图2 散焦距离为625  $\mu\text{m}$ 时的时间分辨图

Fig. 2 Time resolved spectrum at defocus distance 625  $\mu\text{m}$

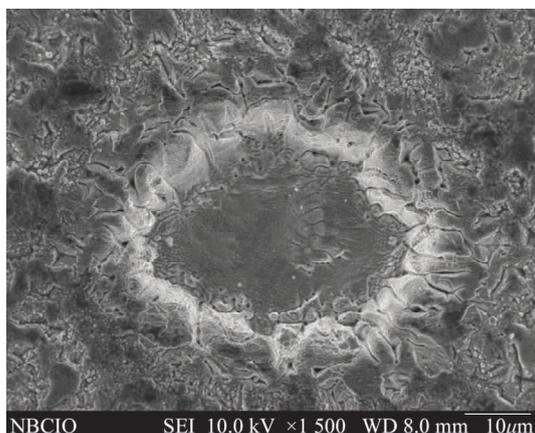


图3 散焦状态下剥蚀坑的形貌图

Fig. 3 The image of craters in defocus states

选择有涂层马口铁,采集各元素检测同位素为 $^{118}\text{Sn}$ 、 $^{12}\text{C}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 和 $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{52}\text{Cr}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ ,其中 $^{118}\text{Sn}$ 、 $^{12}\text{C}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 时间分辨图如图4b所示。可以明显看出,剥蚀有涂层马口铁,会出现 $^{12}\text{C}$ 的信号,并且先出来的也是碳信号,这是由于表面涂油漆,油漆为有机化合物;接着出现 $^{118}\text{Sn}$ 的信号,然后才是基材铁 $^{56}\text{Fe}$ 的信号。从图上看不出涂层对镀锡层剥蚀的影响。采用LA-ICP-MS方法可以快速、一目了然地进行有涂层材料金属镀锡层厚度的测定。

## 2.3 边界确定

金属镀锡层,目前主要采用电镀的方法,因而镀锡层与基材之间没有明显的复合层。当镀锡层 $^{118}\text{Sn}$ 的信号快速地下降,基材金属的信号快速地上升,此时基材金属信号快速上升点就是两金属层的交界处。在图1中, $^{56}\text{Fe}$ 信号快速上升点就可以认为是两金属层的交界处。

由于镀锡层与基材金属的剥蚀门槛不一样,锡

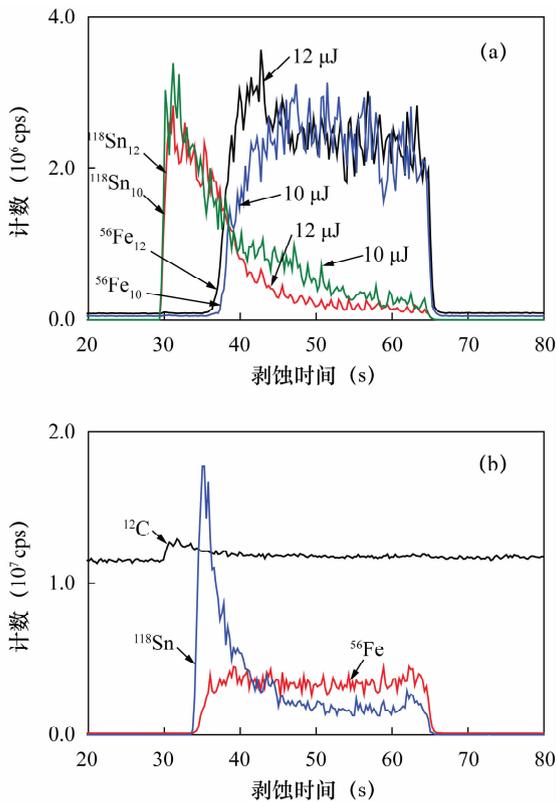


图 4 (a) 激光脉冲能量变化对剥蚀时间的影响及 (b) 有涂层马口铁的时间分辨图

Fig. 4 (a) Change of the laser ablation time with laser pulse energy, (b) Time resolved spectrum of tinplate with paint coating

的剥蚀门槛低,基材铁或铜等的剥蚀门槛高,采用较低的能量可以剥蚀镀锡层,但会导致剥蚀基材的困难,此时基材的信号低,不能形成快速上升的趋势,会使得两金属层交界处的判定困难。如图 4a 中激光剥蚀能量为 10 μJ 时, <sup>118</sup>Sn 的信号和 <sup>56</sup>Fe 的信号差距在两个数量级,并且 <sup>56</sup>Fe 信号上升缓慢,说明此时的激光脉冲能量对剥蚀铁过低了。

### 3 实际样品分析

剥蚀钢镀锡厚度标准片(系列号 Sn - 21534),在不同的位置独立剥蚀 3 次,剥蚀镀锡层的时间分别为 7.00、7.00、7.20 s,即剥蚀的激光脉冲数分别为 140、140、144 个,镀锡层厚度为 12.4 μm,根据厚度和平均脉冲数计算单位脉冲剥蚀量,其值为 88 nm/pulse。扫描一次检测同位素所需的时间为 0.2252 s,时间乘以频率和单位脉冲剥蚀量当作厚度分辨率,计算得到的厚度分辨率为 0.40 μm。

选择钢镀锡厚度标准片(系列号 Sn - 21587)、

铜镀锡厚度标准片(系列号 Sn - 21302)、有涂层马口铁、镀锡不锈钢带等作为样品,在同样条件下剥蚀样品,采集 <sup>118</sup>Sn 和基材主成分的时间分辨图,进行镀锡层厚度的测定,结果列于表 1。表 1 中标准片厚度的认定值为其证书上提供的值,实际样品厚度的认定值则按 GB/T 1838—2008 的测定值。

从表 1 可以看出,最大的结果偏差为 0.5 μm (相对偏差为 4%),说明测定值与认定值是相吻合的。但有的样品的 RSD 大于 5%,这与厚度分辨率、样品表面镀锡层的均匀性以及 LA - ICP - MS 的微区分析有关,因而独立测定 3 次,有利于消除镀层厚度的不均以及微区分析代表性不好的问题。

表 1 样品分析结果

Table 1 Analytical results of the sample

样品名称	镀层厚度(μm)			RSD(%) (n=3)
	认定值	测定值	绝对偏差	
钢镀锡厚度标准片	0.70	0.60	0.10	3.9
铜镀锡厚度标准片	13.2	13.7	0.5	2.5
有涂层马口铁	0.24	0.40	0.16	8.9
镀锡不锈钢	4.8	4.9	0.1	5.0

### 4 结论

本研究建立了一种利用 psLA - ICP - MS 快速测定有镀层或涂层的金属镀锡层厚度的方法。采用激光脉冲频率 20 Hz,有效地避免了激光脉冲能量的不稳定使得单位脉冲剥蚀量发生变化的问题,使得检测结果更为准确可靠;采用散焦距离 625 μm,有效地降低了激光脉冲的功率密度,有利于激光束平面上的能量分布均匀,有利于降低单位脉冲剥蚀量,使得剥蚀深度对激光束的聚焦状况影响减小,单位脉冲剥蚀量更趋于一致,提高了镀层厚度测定的准确度。

本研究是以镀锡层厚度测定作为研究对象,对于各种形态、各种尺寸的其他金属镀层厚度的测定同样具有指导作用,在生命科学、考古、环境、司法等其他领域也可发挥重要作用。

### 5 参考文献

[1] 张欣宇,王时礼,钟喜春,等. 金属镀层厚度测量结果的一致性研究[J]. 计量与测试技术,2014,41(4):1-3.  
Zhang X Y, Wang S L, Zhong X C, et al. Research on Results Consistency in Metal Coating Thickness Measuring[J]. Metrology & Measurement Technique, 2014,41(4):1-3.

- [2] 董秀文,李岩,凌国伟,等.库仑-称重法测量金属镀层厚度的研究[J].分析科学学报,2004,20(5):555-556.  
Dong X W, Li Y, Ling G W, et al. A Study on Coulometric-weighting Test Method for Metallic Coating Thickness Determination [J]. Journal of Analytical Science, 2004, 20(5): 555-556.
- [3] 林学武,王德智,徐永宏.非测量层 Sn K $\alpha$  特征谱线对 X 射线荧光光谱法测定冷轧镀锡板 Sn 层质量影响的探讨[J].冶金分析,2010,30(3):18-22.  
Lin X W, Wang D Z, Xu Y H. Study on the Influence of Sn K $\alpha$  Characteristic Spectrum of Non-measured Layer on Mass Determination of Cold-rolled tin Plate by X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(3): 18-22.
- [4] 李志海,周上祺,任勤,等.镀层厚度的 X 射线衍射法测量[J].核动力工程,2006,27(3):43-46.  
Li Z H, Zhou S Q, Ren Q, et al. Measurement of Plating Thickness by X-ray Diffraction Method [J]. Nuclear Power Engineering, 2006, 27(3): 43-46.
- [5] 史玉涛,李小佳,王海舟.镀锡钢板辉光放电发射光谱法定量深度分析研究[J].冶金分析,2007,27(2):1-7.  
Shi Y T, Li X J, Wang H Z. Quantitative Depth Profile Analysis of Tinplate with Glow Discharge Optical Emission Spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(2): 1-7.
- [6] 王宙,许光宇,王金玉,等.电沉积 Ni-W 合金镀层的 X 射线光电子能谱分析[J].2002,35(4):32-33.  
Wang Z, Xu G Y, Wang J Y, et al. XPS Analyses of Electrodepositing Ni-W Alloy Plating [J]. , :32-33.
- [7] 周韵,楚民生,龚思维,等.激光剥蚀-电感耦合等离子体原子发射光谱法分析金属材料镀层[J].理化检验(化学分册),2013,49(11):1305-1308.  
Zhou Y, Chu M S, Gong S W, et al. ICP-AES Analysis of Coating of Metal Materials with Sampling by Laser Ablation [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49(11): 1305-1308.
- [8] Hrdlicka A, Otruba V, Novotny K, et al. Feasibility of Depth Profiling of Zn-based Coatings by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Optical Emission and Mass Spectrometry Using Infrared Nd:YAG and ArF\* Lasers [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2005, 60: 307-318.
- [9] Garcia C C, Lindner H, Niemax K. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry—Current Shortcomings, Practical Suggestions for Improving Performance, and Experiments to Guide Future Development [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24, 14-26.
- [10] 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.
- [11] Plotnikov A, Vogt C, Hoffmann V, et al. Application of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry (LA-ICP-QMS) for Depth Profile Analysis [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, 16: 1290-1295.
- [12] Balcaen L I L, Lenaerts J, Moens L, et al. Application of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma (Dynamic Reaction Cell) Mass Spectrometry for Depth Profiling Analysis of High-tech Industrial Materials [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005, 20: 417-423.
- [13] Izmer A, Goderis S, Simonson B M, et al. Application of Laser Ablation-ICP-Mass Spectrometry for 2-dimensional Mapping of Element Distributions in a Late Archean Impact Spherule Layer [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28: 1031-1038.
- [14] Pisonero J, Koch J, Wille M, et al. Capabilities of Femto-second Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Depth Profiling of Thin Metal Coatings [J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(6): 2325-2333.
- [15] Russo R E, Mao X L, Liu H C, et al. Laser Ablation in Analytical Chemistry—A Review [J]. Talanta, 2002, 57: 425-451.

# Quick Measurement of Thickness of Tin Coating on Metal by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

JIN Xian-zhong, XIE Jian-mei, CHEN Jian-guo

(Ningbo Academy of Inspection and Quarantine, Ningbo 315012, China)

**Abstract:** Thickness analysis of tin coating on metal by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) is affected by the laser pulse energy and its stability. A method has been proposed for quick measurement of thickness of tin coating on metal using a self-made picosecond laser ablation system coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Laser ablation was carried out using pulse energy of 12  $\mu\text{J}$  and defocus distance of 625  $\mu\text{m}$ . Time resolved spectra (TRS) of  $^{118}\text{Sn}$  and measured isotopes of the main elements in substrate were acquired, the time of ablation of zinc coating was gained according to the relationship of these TRS, the ablation rate was calculated by thickness standard sheet, and thickness of tin coating could be measured quickly. Ablation rate of tin coating was 88 nm/pulse and depth solution was 0.40  $\mu\text{m}$ . The thickness standard sheet and practical sample, including tinplate with paint coating and tinned stainless steel strip, were analyzed by this method. The maximum deviation between the found values and the certified values was 0.5  $\mu\text{m}$ . This method avoids the instability of ablation rate which results in the change of ablation amounts of one pulse. This method improves the accuracy and is suitable for the thickness measurement of metal coating of different types, and could be used in fields such as life sciences, archaeology, environment, and judicial expertise.

**Key words:** tin coating; paint coating; thickness; picosecond laser ablation(psLA); Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry