

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Химический факультет
Кафедра лазерной химии

На правах рукописи

Зайцев

ЗАЙЦЕВ СЕРГЕЙ МИХАЙЛОВИЧ

**Анализ статей методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии с
применением термодинамического моделирования спектров плазмы**

02.00.02 – Аналитическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
к.х.н., с.н.с., Лабутин Т.А.**

**Научный консультант:
д.х.н., г.н.с., Зоров Н.Б.**

**Москва
2016**

ОГЛАВЛЕНИЕ

1 Введение.....	4
2 Обзор литературы.....	10
2.1 Физические основы лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии.....	10
2.1.1 Лазерно-индуцированный пробой и лазерная абляция.....	10
2.1.2 Свойства лазерно-индуцированной плазмы.....	20
2.1.3 Основные определения и законы теории излучения спектров.....	25
2.1.4 Механизмы уширения линий в лазерно-индуцированной плазме.....	30
2.1.5 Диагностика лазерно-индуцированной плазмы и моделирование спектров.....	34
2.2 Аппаратура в ЛИЭС.....	41
2.2.1 Лазеры.....	41
2.2.2 Спектрографы.....	42
2.2.3 Детекторы.....	46
2.3 Подходы к идентификации линий в спектрах лазерной плазмы.....	49
2.4 Хемометрические способы обработки многомерных данных.....	54
2.5 Количественный анализ сталей методом ЛИЭС.....	62
3 Экспериментальная часть.....	80
3.1 Экспериментальная установка.....	80
3.2 Разработка программного обеспечения.....	83
3.2.1 Программа для управления камерой.....	83
3.2.2 Программа для первичной обработки спектров.....	86
3.3 Калибровка регистрирующей системы.....	88
3.3.1 Определение оптимального значения предусилителя сигнала.....	88
3.3.2 Определение коэффициента уменьшения оптоволоконной шайбы.....	89
3.3.3 Калибровка чувствительности детектора по поверхности.....	91
3.3.4 Определение спектральной чувствительности системы.....	95
3.4 Описание стандартных образцов.....	98
4 Обсуждение результатов.....	101
4.1 Вывод аналитического выражения для аппаратной функции спектрографа.....	101
4.2 Термодинамическое моделирование спектров лазерной плазмы.....	105
4.2.1 Основные допущения при моделировании и база данных.....	105
4.2.2 Алгоритм моделирования спектров.....	107
4.3 Алгоритм автоматической идентификации эмиссионных линий.....	113
4.4 Идентификация эмиссионных линий в спектрах сталей.....	115

4.4.1 Корреляция экспериментальных и модельных спектров сталей.....	115
4.4.2 Эволюция экспериментальных и модельных спектров во времени	124
4.4.3 Идентифицированные линии в спектрах сталей.....	130
4.5 Количественный анализ низколегированных сталей методом ЛИЭС	135
4.5.1 Определение углерода в рельсовых сталях	135
4.5.2 Выбор аналитических линий и оптимизация временных условий для определения Al, Si, Ti, V, Cr, Mn	146
4.5.3 Градуировочные зависимости для определения Al, Si, Ti, V, Cr, Mn.....	149
4.5.4 Анализ сварного рельсового шва	155
4.6 Количественный анализ высоколегированных нержавеющей сталей	157
5 ВЫВОДЫ.....	167
Список литературы	169

1 ВВЕДЕНИЕ

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) [1–3] является одним из наиболее перспективных современных методов экспрессного прямого атомно-эмиссионного анализа. В отличие от классических методов атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) (искровых и дуговых) в ЛИЭС для отбора и атомизации (ионизации) пробы используется излучение импульсного, чаще всего, наносекундного лазера, а образующаяся под его воздействием плазма служит как источником возбуждения частиц, так и источником эмиссии. Аналитическим сигналом в ЛИЭС, как и в других разновидностях АЭС, является интенсивность испускания атомных и ионных линий или молекулярных полос.

Использование лазерного излучения для отбора и атомизации пробы позволяет реализовать бесконтактный анализ как токопроводящих, так и непроводящих проб в любых аналитических формах (твердая или жидкая проба, газ, аэрозоль). Лазерный пучок можно сфокусировать в определенную точку на расстоянии вплоть до нескольких десятков метров от спектрометра и собрать излучение плазмы телескопом [4], реализуя одновременно локальный и дистанционный анализ. Каждый лазерный импульс обеспечивает аналитическую информацию в виде спектра, благодаря чему достигается высокая производительность измерений при большой частоте повторения импульсов. Эти достоинства определили выбор метода ЛИЭС агентством НАСА для *in-situ* измерений на поверхности Марса, которые успешно проводятся уже 4 года компактным спектрометром на марсоходе Curiosity [5].

Благодаря развитию и достижениям лазерных технологий и регистрирующей аппаратуры в последние 15-20 лет ЛИЭС все больше внедряется в промышленность для анализа рудного сырья [6] и расплавленных отходов сталелитейного производства [7], проверке качества горячего проката стали [8], определения толщины покрытия оцинкованной стали [9], отбраковки фитингов [10] и сортировке металлолома [11]. ЛИЭС приближается по метрологическим характеристикам к классическим искровым методикам при анализе сталей [12], даже при использовании компактных лазеров и недорогих ПЗС-детекторов [13].

Важнейшей проблемой использования ЛИЭС в аналитической практике, помимо «матричных эффектов» и спектральных помех, характерных для прямых многоэлементных методов анализа в целом, являются особенности лазерной плазмы. Она является короткоживущим, нестационарным и неоднородным источником излучения и обладает существенным непрерывным фоном в первые моменты существования за счет тормозного излучения электронов. Это снижает чувствительность измерений, а небольшие вариации условий испарения от импульса к импульсу приводят к флуктуациям факела плазмы, что существенно ухудшает воспроизводимость и правильность анализа. Именно поэтому в

наиболее полном обзоре (более 700 ссылок), посвященном ЛИЭС, отмечается необходимость продолжения фундаментальных исследований, направленных на улучшение метрологических характеристик метода [14].

Помимо этого, особенно остро стоит проблема корректной интерпретации спектров лазерной плазмы при анализе проб сложного состава с высоким содержанием переходных элементов (например, железа, хрома и никеля в высоколегированных сталях), имеющих крайне богатый эмиссионный спектр. Электронная плотность в лазерной плазме по крайней мере на 2-3 порядка выше, чем в искре и дуге, в результате чего доминирующим механизмом уширения линий становится эффект Штарка. Он радикальным образом сказывается на общем виде спектра: некоторые линии уширяются до нескольких нм при $n_e = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а также может происходить их смещение [15]. В настоящий момент в спектральных базах данных не приводятся штарковские параметры для переходов. Интенсивные низколежащие линии зачастую подвержены самопоглощению в лазерной плазме, а условия возбуждения изменяются во времени. Все это усложняет и без того непростую задачу идентификации линий в эмиссионных спектрах.

При перекрытии сигналов в подобных спектрах перспективным выглядит использование многомерных данных для построения градуировочных моделей (например, методом регрессии на главных компонентах (МГК) [16]). Когда линии в спектрах принципиально не разрешаются, многомерные градуировки обеспечивают несомненное преимущество в правильности количественного анализа по сравнению с градуировками по одному каналу.

Таким образом, необходима разработка методологии качественного и количественного анализа сталей методом ЛИЭС, которая позволит оценивать аналитические возможности ЛИЭС, добиваться наилучших метрологических характеристик и может послужить руководством для аналитиков при внедрении метода в лабораторную практику.

Целью работы являлась разработка алгоритма автоматической идентификации линий элементов в спектрах лазерной плазмы и методологии проведения количественного анализа сталей методом ЛИЭС в условиях сильного перекрытия эмиссионных линий.

Для достижения поставленной цели было необходимо решение следующих задач:

1) Проектирование и сборка макета (лабораторной установки) и калибровка системы регистрации спектров лазерно-индуцированной плазмы, разработка программного обеспечения (ПО) для обработки спектральных данных.

2) Создание наиболее полной базы данных по энергетическим уровням, атомным и ионным переходам элементов, содержащей их фундаментальные параметры (вероятности, энергии верхнего и нижнего уровней, статистические веса), а также параметры Штарковского уширения

и сдвигов спектральных линий.

3) Разработка алгоритма термодинамического моделирования эмиссионных спектров плазмы заданного элементного состава в приближении гомогенного одномерного источника с учетом влияния собственного и инструментального уширения линий.

4) Регистрация спектров сталей в различных временных интервалах после воздействия лазерного импульса, определение параметров плазмы (T, n_e).

5) Построение наборов модельных спектров сталей для различных значений температур и электронных плотностей. Поиск наилучшей корреляции модельного и экспериментального спектров и сопоставление полученных модельных и экспериментальных параметров лазерной плазмы.

6) Разработка подхода к идентификации линий в спектре с учетом рассчитанных модельных значений интенсивностей линий и их вклада в интегральную интенсивность наблюдаемого пика.

7) Выбор аналитических линий, линий внутреннего стандарта при количественном анализе сталей. Исследование влияния экспериментальных параметров на соотношение сигнал/шум.

8) Апробирование различных подходов к построению градуировочных зависимостей (одномерные градуировочные модели, в том числе с нормированием аналитического сигнала на внутренний стандарт, многомерные модели с использованием МГК).

Научная новизна.

1) Разработан алгоритм автоматической идентификации линий в спектрах лазерно-индуцированной плазмы, основанный на поиске наилучшим образом коррелирующего с экспериментальным модельного спектра при варьировании условий возбуждения в плазме (T, n_e). Учет самопоглощения, доплеровского уширения, штарковских параметров и инструментального уширения линий при термодинамическом моделировании спектров в приближении стационарной гомогенной плазмы позволяет добиться хорошей корреляции модельных и экспериментальных спектров и наиболее правильно и полно идентифицировать наблюдаемые пики с учетом вклада перекрывающихся линий в интегральную интенсивность пиков.

2) Изучена достигаемая в рамках представленной модели степень совпадения модельных и экспериментальных спектров сталей в различных спектральных диапазонах для разных времен задержки регистрации после лазерного импульса. Установлено, что наибольшие расхождения наблюдаются в случае одновременного присутствия интенсивных атомных и ионных линий в спектре на поздних временах в УФ диапазоне.

3) С помощью моделирования показано, что для определения углерода в низколегированных углеродистых сталях на воздухе (диапазон 200-900 нм) методом ЛИЭС не

пригодна линия С I 247.856 нм. Предложено использовать линию С I 833.51 нм, которая подходит для данной цели при оптимизации временных параметров в двухимпульсной схеме ЛИЭС. Доказаны преимущества использования широкой входной щели спектрографа при полном перекрытии аналитической и мешающих линий в сочетании с применением МГК для построения градуировочной модели по спектральным данным.

4) Выбраны аналитические линии и линии внутреннего стандарта с минимальным уровнем спектральных помех для определения Al, Si, Ti, Cr, Mn, V – в низколегированных, а также Si, Cr, Mn, Ni в высоколегированных сталях методом ЛИЭС. Найдены наилучшие по предсказательной способности одномерные (в случае изолированной линии) и многомерные градуировочные модели при ЛИЭС анализе высоколегированных сталей, выявлены способы предобработки спектральных данных, обеспечивающие наилучшую правильность.

5) В аналитическом виде установлена аппаратная функция ЭОП с ПЗС-детектором для учета при моделировании спектров, определена ее зависимость от пространственного разрешения ЭОП.

6) Установлены особенности регистрации изображения электронно-оптическим преобразователем (ЭОП), зависимости коэффициента усиления сигнала и уровня шумов от напряжения на микроканальной пластине (МКП) и числа накопленных импульсов. На основании этого скорректированы искажения сигнала и предложены варианты аппаратного улучшения соотношения сигнал/шум при регистрации спектров камерой с усилителем яркости в методе ЛИЭС.

Практическая значимость.

1) Отечественная камера с усилителем яркости “Наногейт-2В” адаптирована для регистрации спектров лазерной плазмы. На ее основе разработан макет лазерно-искрового эмиссионного спектрометра со спектрографом Черни-Тернера, который позволяет проводить исследования эволюции лазерной плазмы во времени, прямой качественный и количественный анализ как твердых, так и жидких образцов на воздухе как в одноимпульсном, так и в двухимпульсном варианте воздействия на пробу с использованием различных длин волн (гармоник Nd:YAG лазера) для абляции.

2) Для моделирования спектров плазмы и наиболее полной идентификации линий собрана спектральная база данных по атомным и ионным переходам элементов, объединяющая в себе спектральные данные баз NIST и Kurucz, а также пополняемая экспериментальными и расчетными данными по штарковским параметрам линий из доступных литературных источников.

3) В среде LabVIEW, являющейся промышленным стандартом для автоматизированных систем, разработано ПО, позволяющее использовать стробируемую электронно-оптическую

камеру российского производства для спектральных измерений. Разработан набор программ (виртуальных приборов в среде LabVIEW) для предобработки серий спектральных данных, позволяющих проводить калибровку по длинам волн, учет спектральной чувствительности спектрометра, вычет базовой линии, удаление выбросов, нормирование на внутренний стандарт.

4) Предложенный вариант статического термодинамического моделирования спектров лазерной плазмы позволил реализовать алгоритм автоматической идентификации эмиссионных линий. Моделирование позволяет проводить предварительную оценку возможности определения элемента в присутствии спектральных помех, и осуществлять выбор экспериментальных параметров для проведения аналитических измерений.

5) Продемонстрированы преимущества предложенных подходов по улучшению метрологических характеристик ЛИЭС при анализе рельс и их сварных соединений.

6) Разработанные алгоритмы и ПО не привязаны к конкретным техническим решениям и объектам анализа, они позволяют выбирать необходимые характеристики спектрометра и могут быть использованы при создании и оптимизации существующих методик анализа различных твердых проб методом ЛИЭС.

На защиту выносятся следующие положения:

1) Обеспечение автоматизации измерений в методе ЛИЭС с помощью программ для управления камерой и потоковой обработки спектральных данных в среде LabVIEW.

2) Необходимость базы данных, объединяющей в себе спектральную информацию баз NIST и Kurucz, а также пополняемой экспериментальными и расчетными данными по штарковским параметрам линий из литературных источников, для моделирования спектров лазерно-индуцированной плазмы.

3) Алгоритм термодинамического моделирования эмиссионных спектров лазерной плазмы, учитывающий самопоглощение и основные механизмы уширения линий (доплеровское и штарковское), а также влияние регистрирующей аппаратуры на контуры линий. Применимость предложенного алгоритма для описания спектров лазерно-индуцированной плазмы при коротких временах регистрации в видимом и УФ диапазонах для разных времен задержки регистрации.

4) Возможность наиболее полной и правильной автоматической идентификации линий в спектрах с помощью алгоритма, основанного на выявлении наиболее коррелированного с экспериментальным модельного спектра при варьировании условий возбуждения (T , n_e) в плазме. Оценка пригодности конкретной аналитической линии для количественного анализа известного объекта с помощью моделирования.

5) Выбор наилучших (изолированных, с минимальным самопоглощением) аналитических линий для количественного анализа сталей при определенных условиях возбуждения в плазме на основании моделирования спектров. Возможность обеспечения метрологических характеристик при определении Al, Si, Ti, Cr, Mn, V в низколегированных сталях методом ЛИЭС, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 18895-97. Целесообразность использования одномерных или многомерных градуировочных моделей при определении легирующих компонентов в высоколегированных сталях.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: на XIX Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012» (Москва, МГУ, 2012 г.), 7-ом Европейском симпозиуме по лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (Бари, Италия, 2013 г.), Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013 г.), 9-ом зимнем симпозиуме по хемометрике «Современные методы анализа данных» (Томск, 2014 г.), 8-ой международной конференции по лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (Пекин, Китай, 2014 г.), 8-ом Европейском симпозиуме по лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (Линц, Австрия, 2015 г.), 2-ой Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (г. Краснодар, 2015 г.).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, получен 1 патент на полезную модель, 2 свидетельства о регистрации прав на ПО, опубликовано 2 тезисов докладов на конференциях.

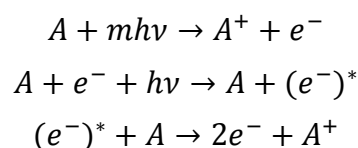
2 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

2.1 Физические основы лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии

2.1.1 Лазерно-индуцированный пробой и лазерная абляция

В основе метода ЛИЭС лежит взаимодействие мощного лазерного излучения с веществом. В целом, при этом может протекать отражение, рассеяние и поглощение излучения. Последний процесс для ЛИЭС является ключевым, так как, при достаточных плотностях мощности излучения и коэффициентах поглощения веществ, приводит к лазерно-индуцированному (оптическому) пробую. Это частичная или полная ионизация газа, жидкости или твердого тела в результате поглощения энергии лазерного излучения [17]. Иными словами, для реализации метода ЛИЭС необходимо образование плазмы при испарении анализируемой пробы под действием лазерного излучения. В результате его поглощения “свободными” электронами плазмы происходит ее существенный разогрев, и плазма становится источником возбуждения частиц. “Свободные” электроны передают энергию за счет столкновений более массивным частицам (атомам и ионам или молекулам), благодаря чему значительная доля последних переходит в возбужденное состояние, и частицы начинают излучать характеристичный спектр. Для достижения необходимой для пробоя плотности мощности излучения, а также для получения плазмы в заданной точке пространства лазерное излучение фокусируют в объем газа, аэрозоля, прозрачной жидкости или твердого тела или на поверхность твердой или жидкой пробы.

Процессы, ответственные за лазерный пробой в газе, схематично можно описать следующим образом:



Первый процесс – это многофотонная (в частном случае – однофотонная) ионизация молекул или атомов, приводящая к образованию квазисвободных (они взаимодействуют с полем ионов) электронов. Второй – поглощение этими электронами лазерного излучения в момент столкновения с атомами/молекулами и их ускорение (обратное тормозное излучение или тормозное поглощение). Третий – ионизация молекул при столкновении с “быстрыми” электронами (обычно это электроны в “хвосте” распределения Максвелла), в результате которого образуются новые квазисвободные электроны (т.н. каскадная или лавинная ионизация). В зависимости от длительности лазерного импульса доминирующими механизмами при формировании пробоя могут быть каскадная ионизация (десятки, сотни нс и более),

конкурирующие процессы многофотонной и лавинной ионизации (от пс до нс), или же только многофотонная ионизация (субпикосекундные и более короткие импульсы). Таким образом, значения порога пробоя в газе зависят от потенциалов ионизации частиц и от сечений процессов ионизации (многофотонной и лавинной).

Для начала лавинной ионизации в области фокуса лазерного излучения должно присутствовать некоторое количество “свободных” электронов. П. Кеннеди отмечает [17], что электронная плотность плазмы (n_e) может быть недостаточной для существенного взаимодействия с ней лазерного излучения, и в такой плазме не происходит процессов лавинной ионизации. В случае загрязненной (например, пылью) газовой среды первичные электроны могут высвободиться за счет многофотонной ионизации легкоионизируемых примесей или из отрицательно заряженных (например, статическим электричеством) частиц. При пробое в абсолютно чистых газах, таких как O_2 , N_2 или благородных газах, типичными длинами волн лазерного излучения в видимом, ближнем УФ или ИК диапазоне возможна только многофотонная ионизация из-за высоких потенциалов ионизации молекул (>10 эВ, энергия фотона с длиной волны 532 нм – 2.33 эВ), реализовать которую сложно из-за малых сечений многофотонных процессов. Однако при использовании импульсных лазеров и фокусировке излучения относительно легко достигается плотность мощности ~ 10 ГВт/см², которая является достаточной для протекания многофотонной ионизации в перечисленных газах [3]. Для исключительно многофотонного пробоя среда должна быть достаточно разреженной, должны практически отсутствовать столкновения между частицами в течение воздействия лазерного излучения [17]. Данный процесс значительно превосходит по скорости лавинное образование электронов, и может протекать даже при действии очень коротких лазерных импульсов (~ 100 фс).

В случае конденсированных сред термин “свободный” электрон становится более условным – это электрон, обладающий достаточной кинетической энергией для перемещения между узлами кристаллической решетки без попадания в потенциальные ямы узлов [17]. В этом случае переход электрона из связанного в квазисвободное состояние является аналогом ионизации молекулы газа.

В работе [17] для расчета порогов пробоя (плотности мощности лазерного излучения) в водной среде была предложена модель, объединяющая в себе модели многофотонной ионизации в кристаллах и лавинной ионизации в твердых телах. Предполагалось, что начальное ненулевое значение электронной плотности (плотности “свободных” электронов) ρ_0 обусловлено столкновительной ионизацией молекул друг с другом, а также многофотонной ионизацией за начальный период действия лазерного импульса $\sim \tau_p/10$, а пробоем происходит при некотором критическом значении электронной плотности ρ_{cr} . Электронную плотность

было предложено рассматривать как функцию времени:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (\eta - g)\rho(t) + \eta' \rho_b(t), \quad (1)$$

где $\rho(t)$ – электронная плотность, η – количество столкновений свободных электронов с молекулами, приводящих к их ионизации, в единицу времени, g – уменьшение числа электронов в единицу времени за счет рекомбинации, захвата (сольватации) и диффузии из фокального объема лазерного пучка, η' – скорость многофотонной ионизации частиц с потенциалом ионизации E_{ion} , $\rho_b(t)$ – плотность связанных электронов с энергией связывания E_{ion} в момент времени t . Авторы опирались на то, что плотность молекул для конденсированных сред составляет $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$, а плотность свободных электронов не превышает 10^{20} см^{-3} даже при лазерном пробое. Тогда плотность связанных электронов практически равна плотности молекул, не зависит от времени и может быть принята за константу:

$$\rho_b(t) = n\rho_{mol} - \rho(t) \cong n\rho_{mol} = \rho_b, \quad (2)$$

где n – число электронов с энергией связывания E_{ion} , приходящихся на одну молекулу, и выражение (1) можно записать в виде, поддающемся решению:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - (\eta - g)\rho = \eta' \rho_b. \quad (3)$$

Величины η и η' зависят от потенциала ионизации E_{ion} , частоты и напряженности электрического поля, создаваемого лазерным пучком. Амплитуда колебаний напряженности электрического поля E (В/м) связана с плотностью мощности I (Вт/м²) соотношением [18]:

$$I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 E^2. \quad (4)$$

Решив уравнение (3) и предположив, что значение ρ_{cr} должно быть достигнуто за время импульса τ_p , можно найти необходимую для этого плотность мощности. Расчет величин η , η' , g , ρ_0 подробно описан в статье [17]. Помимо этого, особое внимание уделено самому определению пробоя. Например, при электронной плотности $\rho_{cr} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ начинается существенное поглощение оптического излучения плазмой [19], и происходит лавинная ионизация и пробой. Однако на практике о возникновении пробоя обычно судят по образованию светящейся плазмы, то есть когда её температура и электронная плотность таковы, что испускается достаточно излучения в оптическом диапазоне для обнаружения вспышки невооруженным глазом. При таком определении значение ρ_{cr} может оказаться выше 10^{18} см^{-3} (например, для воды оно составляет $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [17]). Проблема возникает при использовании коротких лазерных импульсов (<10 пс), так как интенсивность излучения плазмы в таком случае существенно меньше, чем плазмы, полученной с использованием

наносекундных импульсов. Это связано с тем, что энергия в пикосекундном/фемтосекундном импульсе обычно на 2-3 порядка ниже, чем в наносекундном, а также с отсутствием нагрева плазмы за счет тормозного поглощения в течение времени импульса. “Вспышка” плазмы перестает быть заметной невооруженным глазом, однако можно применить другую экспериментальную технику обнаружения пробоя – по образованию пузырька в объеме жидкости. Используются аппаратные методы обнаружения пробоя с помощью дополнительного лазерного зонда, пучок которого проходит через область пробоя [20], например, с помощью регистрации поглощения энергии зондового пучка. Для обнаружения пробоя в объеме прозрачных для лазерного излучения твердых тел можно применять микроскопические исследования после эксперимента на предмет появления повреждений в кристаллах [19]. Следует отметить, что при определении порогов пробоя крайне важно контролировать распределение интенсивности в поперечном сечении лазерного пучка (поперечную модовую структуру пучка) в дальнем поле для точного определения диаметра пучка в фокальной плоскости и расчета плотности мощности. Так, в работах [20, 21] использовались Гауссовы пучки, граница которых задавалась по уровню интенсивности I_0/e^2 (I_0 – интенсивность в центре пучка) для корректного расчета площади пятна и плотности мощности, а также асферическая оптика для фокусировки пучков для минимизации влияния сферических aberrаций на размер пятна. Возникновение пробоя может зависеть от незначительных флуктуаций внешних условий (например, температуры окружающей среды), или несущественных структурных изменений в объеме кристалла, и поэтому носит вероятностный характер. Особенно сильно данные эффекты могут проявиться при определении порога пробоя лабораторного воздуха, который может быть загрязнен аэрозолями (пылью), иметь разную влажность, и т.д. Дополнительная сложность заключается в том, что мощность единичного лазерного импульса меняется во времени, и это необходимо учитывать при расчетах. Ввиду перечисленных причин, приводимые в литературе значения порогов для одинаковых веществ при использовании определенной длины волны могут сильно различаться в зависимости от используемого лазера, степени чистоты веществ, условий проведения эксперимента. Так, например, приводимые в монографии Д. Кремерса и Л. Радзиемски [3] данные по порогам пробоя лабораторного воздуха для второй гармоники Nd:YAG лазера (длина волны $\lambda = 532$ нм), определенные разными научными группами, варьируются в пределах 15-2500 ГВт/см² для наносекундных импульсов ($\tau \sim 7$ нс). Для пикосекундных импульсов ($\tau \sim 80$ пс) приводимые значения достигают 18000 ГВт/см²; увеличение плотности мощности по сравнению с наносекундными импульсами логично, так как количество передаваемого веществу за импульс энергии при сокращении длительности импульса уменьшается. Результаты моделирования порогов пробоя в водопроводной и деионизованной (сопротивление

18 МОм/см) воде, изотоническом солевом растворе (0.9 % NaCl) и стекловидном теле в соответствии с работой [17] оказались в хорошем соответствии с различными экспериментальными данными [21]. Ввиду сложности получения аналитического выражения, учитывающего многофотонную и каскадную ионизацию, пороги были рассчитаны отдельно для двух механизмов. Для длинных (наносекундных) импульсов авторы обосновали данный подход тем, что для деионизованной воды порог будет в большей степени определяться многофотонной инициацией из-за почти полного отсутствия “свободных” электронов на начальном этапе, а в воде с примесями свободных электронов достаточно для протекания лавинной ионизации. В итоге расчетные значения порогов многофотонной ионизации для сверхчистой воды оказались между значениями экспериментальных порогов, регистрируемых по возникновению вспышки плазмы ($\rho_{cr} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$), наблюдаемых с 50 % и 100 % вероятностью, для разных по диаметру фокальных пятен ($17.8\text{-}1.9 \text{ ГВт/см}^2$ для $d = 70\text{-}500 \text{ мкм}$, $\lambda = 1064 \text{ нм}$, $\tau = 7 \text{ нс}$). Расчетные значения порогов каскадной ионизации практически не зависели от диаметра пятна в отличие от порогов многофотонной ионизации и оказались до 10 раз ниже по величине для тех же параметров лазерного излучения ($\sim 1.8 \text{ ГВт/см}^2$). Экспериментально определенные пороги пробоя в водопроводной воде не превышали данное значение более чем в 2 раза, а для солевого раствора и стекловидного тела лежали в основном между данным значением и порогом многофотонной ионизации. Иная ситуация наблюдалась для сверхкоротких лазерных импульсов ($\tau < 2.4 \text{ пс}$), когда о пробое судили по появлению пузырька в объеме жидкости ($\rho_{cr} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Во-первых, экспериментальные значения оказались нечувствительны к наличию примесей. При этом абляция под воздействием импульсов $400 \text{ фс} - 2.4 \text{ пс}$ проходила в режиме каскадной ионизации, но достигнуть ρ_{cr} за время импульса невозможно без резкого начального увеличения электронной плотности за счет многофотонной ионизации. В случае 100 фс импульсов происходит исключительно многофотонный пробой (расчетная величина порога $\sim 5500 \text{ ГВт/см}^2$).

В случае непрозрачных для лазерного излучения твердых веществ образование плазмы может происходить только на поверхности. То же можно сказать и для прозрачных веществ, когда лазерное излучение сфокусировано на поверхность (точнее, немного под нее). В ЛИЭС, как правило, используется именно такой способ фокусировки при анализе сплавов, руд, почв, стекловидных тел, других материалов и даже жидкостей. В данном случае принято говорить о том, что при взаимодействии лазерного излучения с веществом происходит абляция. Под этим термином в широком смысле понимают совокупность физико-химических процессов, результатом которых является удаление (вынос) вещества с поверхности или из объема твердого тела [22] (в общем случае – конденсированной фазы). Поскольку существуют разные мнения относительно процессов, охватываемых термином «лазерная абляция», мы будем использовать для нее

следующее определение: это удаление вещества с поверхности или из объема твердого тела или жидкости под действием лазерного излучения, сопровождающееся образованием парогазового (пароплазменного) облака продуктов абляции. Говоря о мощном излучении применительно к ЛИЭС, следует понимать, имеется в виду плотность мощности порядка $1-1000 \text{ ГВт/см}^2$, и в данном разделе не рассматриваются экстремально высокие мощности, применяемые, например, для инициирования термоядерных реакций [23]. Среди множества параметров, характеризующих физико-химические процессы при абляции, для химика-аналитика прежде всего необходимо оценивать пороги абляции (аналогия пороговой плотности мощности для лазерно-индуцированного пробоя) и, что ещё более важно, испаряемую за импульс массу и состояние вещества после окончания лазерного импульса, напрямую влияющих на величину аналитического сигнала и связанных с представительностью анализа конкретного объекта. На процессы, протекающие при взаимодействии излучения с веществом, радикальным образом влияет длительность лазерного импульса. Существенные различия наблюдаются для наносекундных и фемтосекундных лазерных импульсов. Рассмотрим протекающие при абляции процессы подробнее.

Наносекундная и пикосекундная лазерные абляции удовлетворительно могут быть описаны в рамках тепловой модели. Данная модель создавалась в 1960-е гг. для режимов квазистационарного испарения непрерывными лазерами, а также лазерами миллисекундного диапазона. Взаимодействие лазерного излучения с металлами подробно рассмотрено в монографии С. И. Анисимова с соавторами [24]. При попадании лазерного излучения на поверхность металла оно начинает поглощаться “свободными” электронами внутри него, что приводит к их нагреву. При высоких плотностях мощности ($\sim 1 \text{ ГВт/см}^2$) скорость подвода энергии существенно превосходит скорость ее термализации в веществе, что приводит к быстрому локальному нагреву вещества. В результате индуцируется каскад сложных физико-химических процессов [25]:

- поглощение лазерного излучения электронами;
- электронно-решеточная релаксация;
- разогрев, плавление и испарение материала;
- термоэлектронная эмиссия с поверхности материала;
- ионизация атомных паров (ударная, лавинная, многофотонная), обратное тормозное поглощение лазерного излучения плазмой и ее разогрев до температур 10^4-10^6 К ;
- расширение плазмы, генерирование ударной и акустических волн;
- тормозное излучение;
- эмиссия нейтральных и заряженных частиц;
- деформациям и термическому разрушению образца;

– химические реакции в пограничном слое плазменного факела.

Поскольку массы электронов и ионов кристаллической решетки различаются на порядки, тепловое равновесие устанавливается быстрее между электронами, чем между электронами и решеткой, и в металле возникает две подсистемы с различными температурами – электронная и фононная [24]. Электронный газ в металле при температуре около 1000 К является вырожденным и описывается распределением Ферми, при этом из-за его малой удельной объемной теплоемкости по сравнению с удельной теплоемкостью решетки характерное время изменения электронной температуры оказывается в несколько десятков раз меньше той же величины для ионов ($\sim 10^{-12}$ с против $\sim 10^{-10}$ с, соответственно). Поэтому и теплопроводность обусловлена при температурах $\sim 10^2$ - 10^4 К в основном электронами. Чтобы определить температуру металла, необходимо решить задачу о теплопроводности для двух описанных подсистем с учетом теплообмена между ними [24]:

$$\begin{cases} C_e \frac{\partial T_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \kappa_e \Delta T - \alpha(T_e - T_i) + F(\mathbf{r}, t), \\ C_i \frac{\partial T_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \alpha(T_e - T_i). \end{cases} \quad (5)$$

Здесь T_e , T_i , C_e , C_i – температуры (К) и удельные объемные теплоемкости ($\text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{м}^3)$) электронов и ионов, соответственно, t – время (с), κ_e – электронная теплопроводность ($\text{Дж}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$), α – коэффициент теплообмена между электронами и решеткой ($\text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с})$), $F(\mathbf{r}, t)$ – энергия лазерного излучения, поглощаемая электронами в единице объема, Δ – оператор Лапласа, T – равновесная температура между электронами и решеткой (К). Это так называемая “двухтемпературная модель”. Система уравнений (5) нелинейна, ее коэффициенты (в большей степени, теплоемкости) зависят от температуры. Запись системы в более полном виде, учитывающем скорость распространения фронта абляции в обоих уравнениях, а также ионную теплопроводность во втором уравнении, можно найти в обзоре [22]. Для наносекундной абляции иногда довольствуются одностемпературным приближением (“тепловая” модель), в предположении, что равновесие между ионами и электронами достигается за время, меньшее длительности импульса. Так, в работе [26] проводили моделирование лазерного испарения медной мишени в рамках “тепловой” модели. Также не учитывалась зависимость теплоемкости и теплопроводности от температуры, а распространение тепла рассматривали вдоль одной координаты (вглубь образца). Последнее вполне допустимо, так как толщина поглощающего лазерное излучение слоя (~ 10 нм, оценка как $1/k$, где k – коэффициент поглощения) существенно меньше диаметра лазерного пятна на поверхности (~ 100 мкм). Температура вещества вычислялась путем решения первого уравнения в системе (5) без учета электронно-решеточной передачи тепла. Дополнительно учитывалось

расширение образующейся плазмы в вакуум с помощью гидродинамического уравнения Эйлера. Для этого начальная температура предполагалась равной температуре поверхности, а начальные давление и плотность паров были определены из уравнений Клаузиуса-Клайперона и Менделеева-Клайперона с использованием энтальпии испарения в приближении идеального газа, начальная средняя скорость частиц – из распределения Максвелла по скоростям. Авторы учитывали коэффициент отражения лазерного излучения медной поверхностью, а также увеличение внутренней энергии паров за счет поглощения излучения образующейся плазмой (тормозное поглощение) и потери за счет тормозного излучения. Электронная плотность рассчитывалась по уравнению Саха в каждой точке пространства (учитывали ионы меди вплоть до Cu^{2+}) за исключением приповерхностного слоя, для которого использовалось уравнение Саха-Ленгмюра для термоэлектронной эмиссии. Результаты для импульса с длиной волны 266 нм, имеющего огибающую по времени в виде Гауссова контура (FWHM = 10 нс), представлены на рисунке 1.

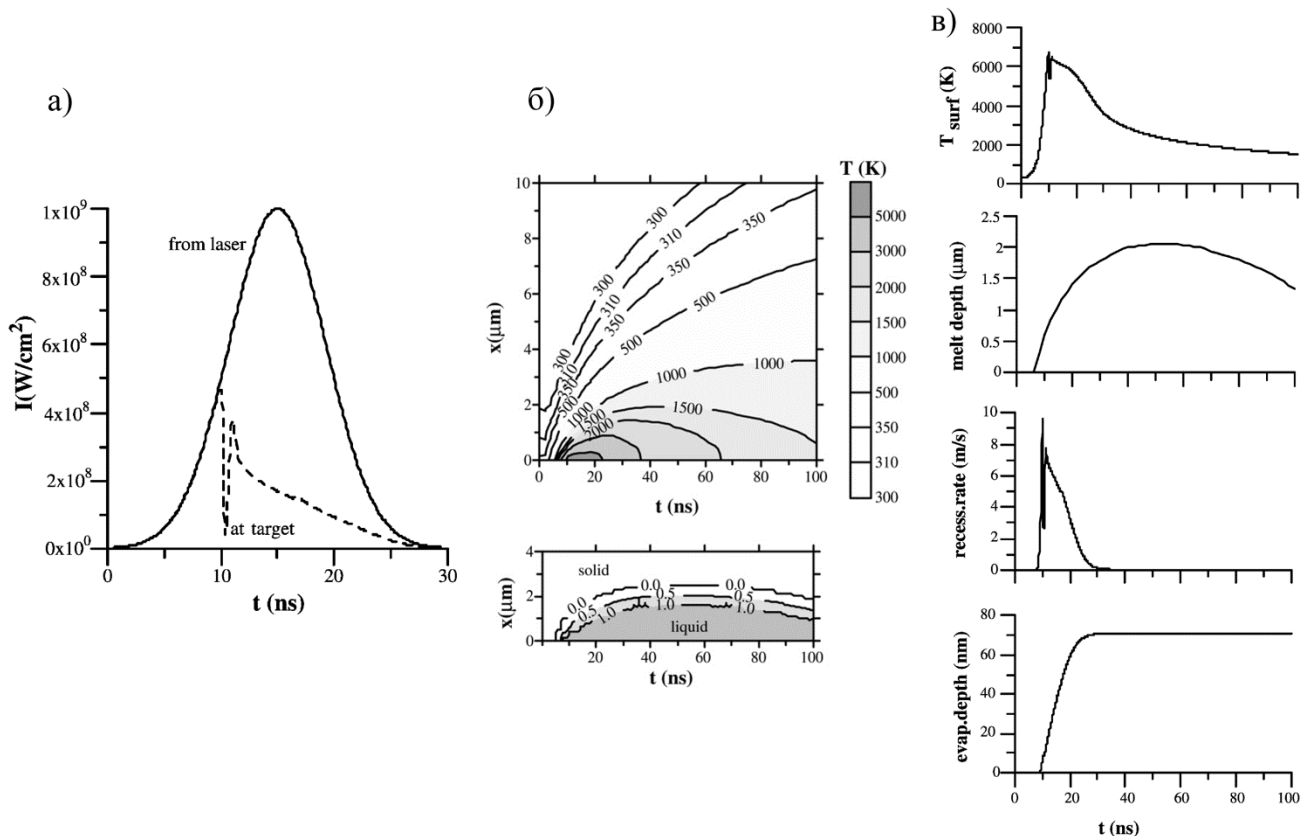


Рисунок 1. Моделирование наносекундной лазерной абляции [26]. а) Исходная заданная плотность мощности лазерного импульса (сплошная линия, Гауссов контур по времени, FWHM = 10 нс) и плотность мощности на поверхности образца с учетом поглощения лазерного излучения образующейся плазмой (пунктирная линия); б) распределение температуры по глубине образца (сверху) и глубина расплавленного слоя в зависимости от времени (снизу), 0 мкм соответствует поверхности образца; в) сверху вниз: зависимость температуры на поверхности, глубины расплавленного слоя, скорости испарения (углубления), глубины испаренного слоя от времени.

Заданная пиковая плотность мощности составляла 1 ГВт/см^2 , при этом её эффективное значение на поверхности не превышало 0.5 ГВт/см^2 из-за поглощения излучения плазмой (Рисунок 1а). Сначала (до $\sim 7\text{-}10 \text{ нс}$) происходил нагрев поверхности, затем – резкий провал эффективной плотности мощности (экранировка поверхности плазмой), связанный с началом испарения мишени (Рисунок 1в, два нижних графика) и образованием квазисвободных электронов за счет ионизации паров, а также – термоэлектронной эмиссии с поверхности. Провал наблюдается и на графиках температуры поверхности и скорости испарения (Рисунок 1в). Пиковая температура поверхности составила $\sim 6700 \text{ К}$ (для сравнения, температура испарения меди при $p = 1 \text{ атм.}$ равна 2836 К). Из последнего нижнего графика на рисунке 1в можно оценить испаренную массу по достигнутой глубине испаренного слоя ($\sim 70 \text{ нм}$) – для диаметра пятна 100 мкм грубая оценка в предположении цилиндрического кратера составляет 5 нг для меди. Испарение прекращалось фактически после окончания лазерного импульса (после $\sim 25\text{-}30 \text{ нс}$). Расчеты также были проведены для других плотностей мощности лазерного излучения (пиковых по времени), и было определено, что интенсивное испарение вещества наблюдается при плотностях выше 0.2 ГВт/см^2 , а экранирование излучения плазмой – выше 0.4 ГВт/см^2 . Таким образом можно считать, что порог абляции находится в этом диапазоне. При переходе от 0.2 к 0.5 ГВт/см^2 наблюдается скачок в скорости испарения, температуре паров, длине факела; можно утверждать, что при 0.5 ГВт/см^2 образовалась плазма. Выше этой величины плотность мощности излучения, достигающего поверхности, оставалась практически постоянной и составляла $\sim 0.5 \text{ ГВт/см}^2$, при этом зависимость глубины испарения от исходной плотности мощности была логарифмической. То есть, повышение плотности мощности лазерного излучения дополнительно разогревало плазму без существенного увеличения выноса вещества. Рост электронной плотности после образования плазмы существенно замедляется – для $1 - 10 \text{ ГВт/см}^2$ ее величина варьируется в диапазоне $6 \cdot 10^{24} - 1.4 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ на начальных временах ($\sim 20\text{-}100 \text{ нс}$) при температуре $\sim 20\ 000 \text{ К} - 40\ 000 \text{ К}$.

Изменения свойств мишени и плазмы с трудом, но поддаются экспериментальному измерению с наносекундным разрешением, и авторами работы [26] были проведены сравнения модельных значений с экспериментальными из других работ. В целом, можно сказать о хорошем соответствии данных, учитывая сложность некоторых измерений и их погрешности. Однако, как правило, участвующие в расчетах величины (прежде всего, температуру мишени) не удается измерить, и приходится опираться на косвенные данные эксперимента. Легче всего измеряется испаренная за импульс масса как функция исходной плотности мощности [22], что позволяет проверить адекватность модели. Также можно измерять и степень пропускания лазерного пучка плазмой, если заранее проделать небольшое отверстие ($d \sim 15 \text{ мкм}$) в мишени и поместить быстрый фотодиод за ней, что и было проделано в работах [27, 28] для чистой меди.

В них авторы также включили в модель наносекундной абляции дополнительный механизм испарения – объемное вскипание в веществе, нагретого до критической температуры и выше (метастабильное состояние), процессы многофотонного поглощения в плазме и пересадения вещества. В результате удалось добиться хорошего совпадения экспериментальных и модельных результатов для пропускания лазерного пучка плазмой (расхождения в пределах 20 %) в зависимости от плотности энергии. Расчетная глубина кратеров без учета объемного вскипания превышала экспериментальную в 5–6 раз, а с учетом – лишь в 2–2.5 раза.

При переходе к лазерам с фемтосекундной длительностью импульса характер взаимодействия излучения с мишенью полностью меняется, так как время воздействия импульса существенно меньше времени передачи энергии от электронов в зоне облучения (слое в несколько мкм) к кристаллической решетке. Последняя остается «холодной», поэтому образуются кратеры воспроизводимого размера с гладкими стенками ([29], Рисунок 2 в, г). Доминирующим механизмом выноса твердого вещества считается его распад из-за сильных термоупругих деформаций [30]. Стоит отметить, что в случае фемтосекундных импульсов полностью отсутствует взаимодействие плазмы с испаряющим излучением, что исключает ее избыточный разогрев и ионизацию. Поэтому, хотя фоновое непрерывное излучение плазмы меньше, снижается ее температура и время жизни, что приводит к существенному снижению чувствительности. Кроме того, увеличивается самопоглощение линий. Вкупе с высокой стоимостью оборудования это несколько ограничивает аналитическое применение фемтосекундных лазеров в ЛИЭС. Однако очень низкие порги пробоя и воспроизводимые кратеры правильной формы обуславливают их использование в приложениях, где требуется обеспечить высокое пространственное разрешение как по поверхности, так и по глубине анализируемого объекта. Благодаря нетермическому механизму абляции в фемтосекундной плазме значительно больше молекулярных фрагментов, что стимулирует интерес к использованию молекул в качестве аналитической формы [30].

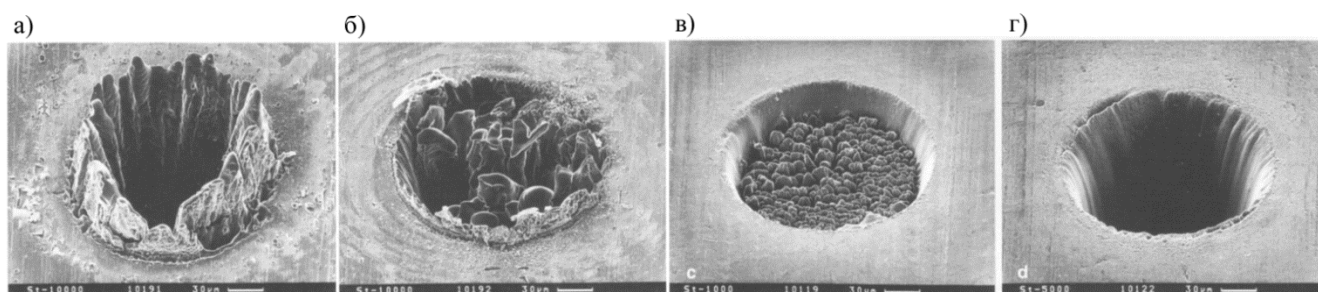


Рисунок 2. Сквозные кратеры при лазерной абляции стальной фольги толщиной 100 мкм (а, б) и стальной пластины толщиной 500 мкм (в, г) [29]. Параметры лазерного импульса: а) $\tau = 3.3$ нс, $I = 1.27$ ГВт/см²; б) $\tau = 80$ пс, $I = 46.3$ ГВт/см²; в) $\tau = 250$ фс, $I = 10\,000$ ГВт/см²; 1000 лазерных импульсов; г) $\tau = 250$ фс, $I = 10\,000$ ГВт/см²; 5000 лазерных импульсов.

2.1.2 Свойства лазерно-индуцированной плазмы

Источником аналитического сигнала в ЛИЭС является лазерно-индуцированная плазма. Как правило, на практике регистрируют излучение в области длин волн 170 – 930 нм или ~200 нм – 930 нм, если измерения проводят на воздухе. Области дальнего УФ ниже 170 нм и ИК выше 930 нм используются [31, 32], но представляют больше фундаментальный интерес. Плазма – это частично или полностью ионизованный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы [33], или – это квазинейтральный газ заряженных частиц [34]. Систему заряженных частиц считают плазмой, если ее плотность обеспечивает достаточное число частиц в сфере Дебая для возникновения коллективных эффектов. Радиус Дебая (или радиус экранировки, r_D) – это расстояние от определенной заряженной частицы, на котором еще проявляется ее воздействие на другие заряженные частицы. Внутри сферы Дебая могут наблюдаться отклонения от электронейтральности за счет теплового движения частиц, поэтому величина r_D должна быть много меньше размеров плазмы, чтобы ансамбль частиц в целом оставался квазинейтральным. Важнейшие параметры плазмы – степень ионизации (связана с электронной плотностью n_e) и температура (T). Лазерно-индуцированную плазму можно отнести к числу слабоионизованных (число электронов по отношению к числу других частиц не превышает 10% [3]), низкотемпературных ($T < \sim 10$ эВ) [34], идеальных (кулоновские взаимодействия малы по сравнению со средней кинетической энергией частиц) и классических (движение частиц описывается в рамках классической теории, отсутствуют квантовые эффекты).

Схема развития лазерно-индуцированной плазмы во времени представлена на рисунке 3 [3]. На ранних стадиях развития ее степень ионизации и электронная плотность высоки (n_e до $10^{19} - 10^{20}$ см⁻³), и в эмиссионном спектре наблюдается непрерывный фон, связанный с тормозным излучением электронов и рекомбинационными процессами, спектральные линии сильно уширены за счет эффекта Штарка. Непрерывный фон со временем спадает быстрее, чем интенсивность спектральных линий. Чтобы избавиться от влияния фона, излучение плазмы регистрируют с некоторой задержкой после лазерного импульса. Свечение лазерно-индуцированной плазмы происходит существенно дольше как времени жизни излучающих частиц, так и длительности лазерного импульса, и, соответственно, не является прямым следствием механизма фотовозбуждения [2, гл. 3]. Тем не менее, время жизни лазерной плазмы не превышает нескольких десятков микросекунд на воздухе при давлении 1 атм., а ее параметры изменяются во времени, влияя на эмиссионный спектр. Поэтому наилучшие аналитические результаты достигаются при регистрации излучения в определенном, относительно узком временном интервале (строб порядка нескольких микросекунд), обеспечивающем максимальное отношение аналитического сигнала к помехам и шуму.

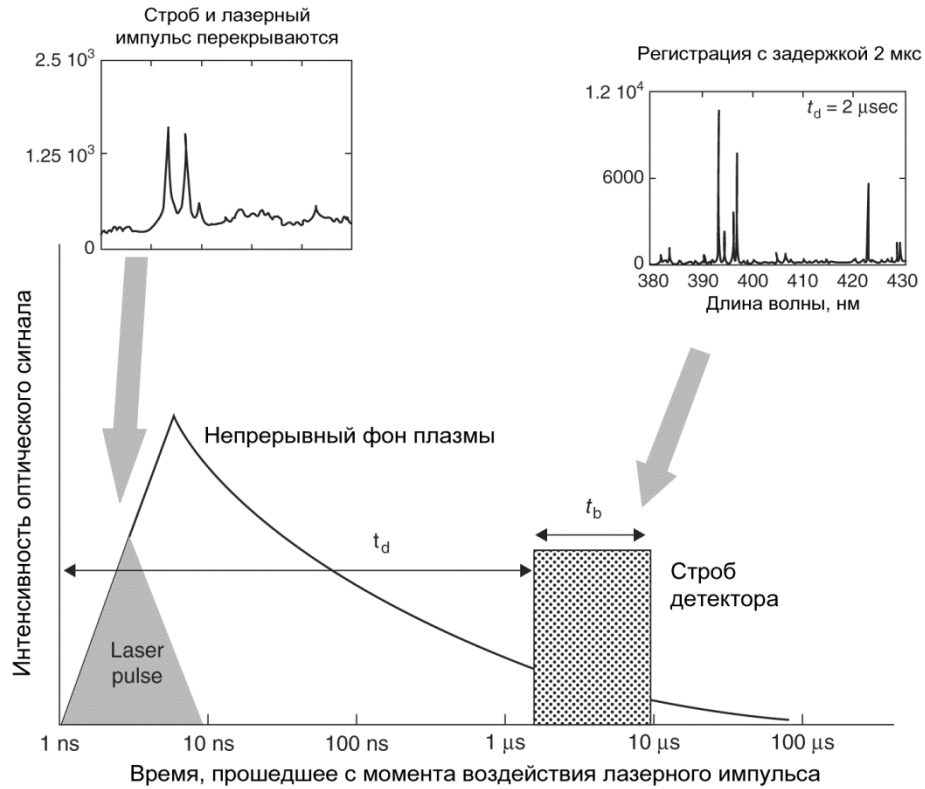


Рисунок 3. Схема развития фоновое излучения плазмы от одиночного лазерного импульса во времени [3]. На вставках показаны виды спектров при регистрации с интегрированием по времени, а также – с определенной задержкой (t_d) после лазерного импульса в течение длительности строба (t_b).

Стоит отметить, что свойства плазмы сильно зависят от давления и состава окружающей среды [35], а также от энергии и длительности лазерного импульса. При использовании наносекундных импульсов и регистрации спектров с интегрированием по времени наибольшая величина сигнала достигается при давлении 5-10 Торр в марсоподобной атмосфере (~95 % CO_2) [36]. С повышением давления до 100 Торр величина сигнала уменьшалась в ~1.5 раза при увеличении ширины линий, а при понижении (1 Торр) – интенсивность спектров падала в несколько раз, но наблюдалась минимальная ширина линий. Таким образом, существует оптимум давления (~7 Торр – атмосфера Марса), при котором, в целом, снижается электронная плотность и экранировка поверхности образца от лазерного излучения на начальных временах развития плазмы, вследствие чего повышается эффективность испарения пробы и, соответственно, увеличивается сигнал. При этом температура плазмы остается достаточно высокой, штарковское уширение линий уменьшается, а давление окружающей среды не дает частицам плазмы быстро разлетаться (в отличие от вакуума) и обеспечивает относительно долгое время жизни факела. Дж. Агилерой и К. Арагоном было показано [37], что при давлении 1 атм. электронная плотность лазерной плазмы с течением времени быстрее всего снижается в гелии, намного медленнее – на воздухе (до 2-х раз) и в аргоне (до 3-х раз). При этом ее величина в целом меньше в гелии, и больше в аргоне, чем на воздухе. Наибольшая температура

плазмы достигается в аргоне, но стоит отметить, что при выходе электронной плотности на плато в гелии, температура плазмы оказалась выше, чем при стабилизации электронной плотности в аргоне и на воздухе.

При описании плазмы стараются охарактеризовать свойства ансамбля атомов, молекул, электронов и ионов, а не отдельных частиц [3]. Состояние системы определяется энергией фотонов, соотношением нейтральных и ионизованных частиц, а также их кинетической и внутренней энергией [2, гл. 3]. Для описания соответствующих равновесных распределений используются функции Планка, Саха, Максвелла и Больцмана. При этом ансамбль частиц определенного вида часто описывается с помощью своей температуры (т. е., у плазмы может быть несколько температур – электронная, атомная и т.д.). Может случиться так, что равновесное распределение наблюдается только для определенной формы энергии. Термодинамическое равновесие считают установившимся, когда все энергетические формы и частицы лазерно-индуцированной плазмы имеют одинаковую температуру. На практике данная ситуация не реализуется, так как, как минимум, происходит потеря энергии за счет излучения в виде фотонов, которые покидают лазерно-индуцированную плазму (что справедливо и для других источников излучения). Также лазерная плазма нестационарна, она расширяется и обменивается энергией с окружающей средой за счет столкновений с ее молекулами, в результате чего вблизи границы раздела возникает сильный градиент параметров плазмы. По этим причинам для термодинамического описания плазмы приходится довольствоваться приближением локального термодинамического равновесия (ЛТР) [38], при котором равновесие существует в небольшой области пространства и устанавливается за время много меньшее, чем характерное время изменения параметров плазмы, а радиационными потерями энергии пренебрегают. При этом считают, что достигается равенство т. н. температуры возбуждения T_{exc} , описывающей распределение Саха-Больцмана, и Максвелловских температур электронов (T_e) и “тяжелых” частиц (T_H), и они не равны температуре фотонов (T_ν) [39]:

$$T = T_{exc} = T_e = T_H \neq T_\nu . \quad (6)$$

Для установления ЛТР должно произойти достаточное число столкновений между частицами для распределения энергии между ними и по объему плазмы (т.н. “термализация” плазмы). Один из подходов по проверке наличия ЛТР предполагает, что электронная плотность должна быть достаточно высокой для того, чтобы энергетические уровни частиц заселялись, в основном, за счет столкновений с электронами. Так, анализ Грима [15] предполагает, что для температуры плазмы 1 эВ и атмосферном давлении электронная плотность $n_e = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ будет обеспечивать ЛТР. Существует необходимый критерий существования ЛТР – т.н. критерий Мак-Уиртера [39], согласно которому электронная плотность (см^{-3}) должна удовлетворять условию:

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3 . \quad (7)$$

где ΔE – наибольшая энергия (в эВ) перехода при заданных условиях, T – температура плазмы (К). Однако в работе [39] показано, что выполнение данного критерия часто может быть недостаточно для доказательства наличия ЛТР, особенно в случае нестационарной и неомогенной плазмы, которая образуется при испарении твердых проб импульсным лазерным излучением.

При наличии ЛТР относительная заселенность энергетических уровней атомов (или молекул) описывается распределением Больцмана [2, гл. 3]:

$$\frac{n_i^z}{n^z} = \frac{g_i}{Z^z(T)} e^{-\frac{E_i}{T}}, \quad (8)$$

где n_i^z – заселенность i -го энергетического уровня частиц вида z , n^z – общая заселенность (плотность или число) частиц вида z в плазме, g_i – статистический вес i -го уровня ($2J_i + 1$, где J_i – квантовое число полного углового момента внешнего электрона в атоме или ионе), E_i – энергия i -го уровня (эВ), T – температура (эВ), $Z^z(T)$ – сумма по состояниям для частиц вида z при температуре T :

$$Z^z(T) = \sum_{i=0}^{n^*} g_i e^{-\frac{E_i}{T}} . \quad (9)$$

Из-за уплотнения энергетических уровней при приближении к порогу ионизации, сумма по состояниям может включать бесконечное число термов и, следовательно, может расходиться, особенно при высокой температуре плазмы [2]. Но это происходит, только если главное квантовое число стремится к бесконечности, а значит и радиус атома тоже, а в плазме из-за экранирования другими заряженными частицами внешний электрон связан с ядром и остовом внутренних электронов, только пока он находится в пределах конечного расстояния от него, соответствующего радиусу Дебая. Поэтому в качестве верхнего энергетического порога при расчете суммы по состояниям используют эффективный потенциал ионизации:

$$E_{ion,eff}^z = E_{ion}^z - \Delta E_{ion} , \quad (10)$$

где E_{ion}^z соответствует удалению электрона от частицы на бесконечность, а ΔE_{ion} – понижающий фактор потенциала ионизации [40, с. 156]. Радиус Дебая в плазме оценивается следующим образом (СИ) [40]:

$$r_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{q_e^2 (n_e + \sum_z n^z z^2)}} , \quad (11)$$

где T – температура в К, ε – диэлектрическая проницаемость плазмы, ε_0 – диэлектрическая

проницаемость вакуума, q_e – заряд электрона (Кл), z – степень ионизации (зарядовое число) частицы, n^z – суммарная плотность частиц с зарядовым числом z . Соответствующая поправка потенциала ионизации оценивается следующим образом [40]:

$$\Delta E_{ion} = \alpha \frac{q_e}{(4/3 \pi n)^{1/3}} + \alpha' \frac{q_e^2}{r_D} \quad (12)$$

где n – общая плотность атомов и ионов, а α и α' – параметры. По различным оценкам (различаются α и α') при $T = 16\,000$ К и $n_e = 2 \times 10^{17}$ см⁻³ величина ΔE_{ion} варьируется от ~0.1 эВ до 0.85 эВ [40]. Ионное равновесие описывается уравнением Саха [2, гл. 3]:

$$\frac{n^{z+1} n_e}{n^z} = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m_e q_e T}} \right)^{-3} \frac{2Z^{z+1}(T)}{Z^z(T)} e^{-\frac{E_{ion,eff}^z}{T}}. \quad (13)$$

где n^{z+1} и n^z – плотность частиц, находящихся в соседних ионных состояниях (например, атом ($z = 0$) и однозарядный ион ($z = 1$)), Z – соответствующие суммы по состояниям, $E_{ion,eff}^z$ – эффективный потенциал ионизации частицы в ионном состоянии z (эВ), m_e – масса электрона, h – постоянная Планка. В выражении в скобках в правой части находится длина волны де Бройля для электронов при температуре T .

2.1.3 Основные определения и законы теории излучения спектров

Прежде чем продолжать рассмотрение физических основ ЛИЭС, необходимо точно определить основные термины в теории излучения, которые будут использоваться в дальнейшем, во избежание разночтений, а также привести наиболее важные законы испускания, поглощения и распространения излучения.

В спектрометрии всегда оперируют с термином “интенсивность” излучения. Здесь и в дальнейшем мы будем понимать под интенсивностью энергию излучения (E), пронизывающую поверхность единичной площади (A) в единицу времени (t) и приходящуюся на единичный телесный угол (Ω) в направлении, перпендикулярном рассматриваемой поверхности [41]:

$$I = \lim \frac{\Delta E}{\Delta A \Delta t \Delta \Omega}, \text{ при } \Delta A, \Delta t, \Delta \Omega \rightarrow 0. \quad (14)$$

То есть, общая интенсивность излучения – это *поток* энергии излучения через площадку ΔA в телесный угол $\Delta \Omega$ в направлении нормали к поверхности, размерность в СИ Дж/(с*м²*с-р). Это общая интенсивность излучения. Однако в спектрометрии наибольший интерес вызывает интенсивность, приходящаяся на единицу интервала частот или длин волн – спектральная интенсивность – в Дж/(с*м²*с-р*с⁻¹) или Дж/(с*м²*с-р*м):

$$I_\nu = \lim \frac{\Delta E}{\Delta A \Delta t \Delta \Omega \Delta \nu}, \text{ при } \Delta A, \Delta t, \Delta \Omega, \Delta \nu \rightarrow 0, \quad (15)$$

$$I_\lambda = \lim \frac{\Delta E}{\Delta A \Delta t \Delta \Omega \Delta \lambda}, \text{ при } \Delta A, \Delta t, \Delta \Omega, \Delta \lambda \rightarrow 0. \quad (16)$$

Поскольку

$$\Delta \nu_{21} = -\frac{c}{\lambda^2} \Delta \lambda_{21}. \quad (17)$$

где c , λ и $\Delta \lambda_{21}$ – скорость света, длина волны и разность длин волн в среде, то:

$$I_\nu = \frac{\lambda^2}{c} I_\lambda. \quad (18)$$

Когда говорят об интенсивности спектральной линии, то подразумевают её интегральную интенсивность по всему диапазону длин волн или частот:

$$I_L = \int_0^\infty I_{\lambda,L} d\lambda = \int_0^\infty I_{\nu,L} d\nu. \quad (19)$$

В общем случае величина I_λ может зависеть от направления излучения (углы зенитный $\theta \in [0; \pi]$, и азимутальный $\varphi \in [0; 2\pi)$), и от положения в пространстве (координаты x , y , z или радиус-вектор \mathbf{r}): $I_\lambda(\theta, \varphi, \mathbf{r})$. Лазерно-индуцированную плазму в пределах физически малого

объема ΔV можно считать изотропным источником, поэтому средняя интенсивность по всем направлениям (в пределах телесного угла 4π) J_λ равна интенсивности в определенной точке пространства:

$$J_\lambda = \frac{1}{4\pi} \int I_\lambda(\theta, \varphi) d\Omega = I_\lambda. \quad (20)$$

На практике мы всегда наблюдаем поток энергии в пределах определенного конечного телесного угла Ω , который задается параметрами системы сбора излучения. Его расчет в случае такого неомогенного источника, как лазерная плазма, проводят численно с учетом апертуры собирающей оптики и ее расположения в пространстве [42]. Для упрощенной модели гомогенного источника полный поток энергии изотропного излучения через единичную площадку в одном направлении (условно, слева-направо) в пределах телесного угла 2π связан с интенсивностью:

$$H^+ = \int_{2\pi} I(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta, \varphi) \cos\theta \sin\theta d\varphi d\theta = \pi I. \quad (21)$$

Здесь θ – это угол, под которым наблюдается излучение, проходящее через площадку, относительно нормали к ее поверхности, а $d\Omega = \sin\theta d\varphi d\theta$ – площадь элемента поверхности сферы радиуса $R = 1$, стягиваемого телесным углом $d\Omega$.

Помимо спектральной интенсивности существует понятие объемной спектральной плотности энергии (u_ν или u_λ , Дж/(м³*с⁻¹) или Дж/(м³*м)), связанной с интенсивностью через скорость света (c):

$$\int I_\nu(\theta, \varphi) d\Omega = cu_\nu, \quad \int I_\lambda(\theta, \varphi) d\Omega = cu_\lambda, \quad u_\nu = \frac{\lambda^2}{c} u_\lambda. \quad (22)$$

В случае изотропного излучения имеем:

$$u_\nu = \frac{1}{c} \int I_\nu(\theta, \varphi) d\Omega = \frac{4\pi}{c} I_\nu, \quad u_\lambda = \frac{1}{c} \int I_\lambda(\theta, \varphi) d\Omega = \frac{4\pi}{c} I_\lambda. \quad (23)$$

В состоянии полного термодинамического равновесия спектральная интенсивность зависит только от температуры и подчиняется закону Планка для излучения абсолютно черного тела:

$$I_\nu^* = B_\nu^*(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}, \quad I_\lambda^* = B_\lambda^*(T) = \frac{2hc_0^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc_0/\lambda kT) - 1}, \quad (24)$$

где c_0 – скорость света в вакууме.

Для плотности энергии u можно получить:

$$u_\nu^* = b_\nu^*(T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c_0^3} \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}, \quad u_\lambda^* = b_\lambda^*(T) = \frac{8\pi h c_0}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc_0/\lambda kT) - 1}, \quad (25)$$

При распространении излучения в среде с показателем преломления n $B_\nu = B_\nu^* n^2$, $b_\nu = b_\nu^* n^3$.

Для задач расчета распространения излучения в объеме плазмы удобно пользоваться спектральным коэффициентом испускания (излучательная способность ε_λ , Дж/(с*м³*м)) и коэффициентом поглощения (поглощательная способность $\kappa'(\lambda)$, м⁻¹). Под первой из величин понимают энергию, излучаемую единичным объемом (V) в единицу времени в единичный телесный угол:

$$\varepsilon_\lambda = \lim \frac{\Delta E}{\Delta V \Delta t \Delta \Omega \Delta \lambda}, \quad \text{при } \Delta V, \Delta t, \Delta \Omega, \Delta \lambda \rightarrow 0. \quad (26)$$

Под второй – долю потерянного потока при прохождении излучения через слой единичной длины:

$$\Delta I_\lambda / I_\lambda = -\kappa'(\lambda) \Delta x, \quad \text{при } \Delta x \rightarrow 0, \quad I_\lambda \gg \Delta I_\lambda \quad (27)$$

$$\kappa'(\lambda) = \kappa'(\nu). \quad (28)$$

Под потерями подразумевают как поглощение (в т. ч. с учетом вынужденного испускания), так и рассеяние излучения в плазме. Приравнявая испущенную и поглощенную объемом $\Delta V = \Delta A \Delta x$ энергию (термодинамическое равновесие):

$$\Delta E^+ = \Delta E^- = \varepsilon_\lambda \Delta V \Delta t \Delta \Omega \Delta \lambda = \kappa'(\lambda) I_\lambda^* \Delta x \Delta A \Delta t \Delta \Omega \Delta \lambda,$$

получаем закон Кирхгоффа:

$$\frac{\varepsilon_\lambda}{\kappa'(\lambda)} = B_\lambda(T). \quad (29)$$

Считается, что закон выполняется и в случае ЛТР, так как внутри плазмы потери излучения в малом объеме компенсируются за счет приходящего из других частей плазмы излучения.

Эйнштейном в 1917 г. [43, с. 386, 393] впервые была дана вероятностная трактовка процессов спонтанного и вынужденного испускания и поглощения. В предположении термодинамического равновесия в системе с двумя энергетическими уровнями k (верхний) и i (нижний) число процессов испускания в единичном объеме в единицу времени должно быть равно числу процессов поглощения, поэтому:

$$A_{ki} n_k + B_{ki, \nu} u_\nu n_k = B_{ik, \nu} u_\nu n_i, \quad (30)$$

где A_{ki} – вероятность перехода (коэффициент Эйнштейна для спонтанного испускания, с⁻¹), $B_{ki, \nu}$ – коэффициент Эйнштейна для вынужденного испускания (м/кг), $B_{ik, \nu}$ – коэффициент

Эйнштейна для поглощения (м/кг). Если плотность излучения u_ν заменить на u_λ , то вместо коэффициентов $B_{ki, \nu}$ и $B_{ik, \nu}$ необходимо использовать $B_{ki, \lambda}$ и $B_{ik, \lambda}$ ($\text{м}^2 \cdot \text{с} / \text{кг}$):

$$B_{ki, \lambda} = \frac{\lambda^2}{c} B_{ki, \nu}, \quad B_{ik, \lambda} = \frac{\lambda^2}{c} B_{ik, \nu}. \quad (31)$$

Если плазма находится в полости абсолютно черного тела, то, в соответствии с законом Планка (25), получаем соотношение (в среде со скоростью распространения света c):

$$\frac{A_{ki} n_k}{B_{ik, \nu} n_i - B_{ki, \nu} n_k} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/kT - 1)}, \quad (32)$$

откуда, разделив числитель и знаменатель левой части на $B_{ki, \nu} n_k$, подставив n_i и n_k из распределения Больцмана (8) и заменив $h\nu$ на ΔE_{ki} , имеем:

$$\frac{A_{ki}}{B_{ki, \nu}} \frac{1}{\frac{B_{ik, \nu} g_i}{B_{ki, \nu} g_k} \exp(\Delta E_{ki}/T) - 1} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(\Delta E_{ki}/T) - 1}, \quad (33)$$

где ΔE_{ki} и T выражены в эВ. Из равенства (33) следуют соотношения между коэффициентами Эйнштейна A и B :

$$B_{ki, \nu} = A_{ki} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} = A_{ki} \frac{c^3 h^2}{8\pi q_e^3 \Delta E_{ki}^3}, \quad (34)$$

$$B_{ik, \nu} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki, \nu}, \quad (35)$$

Эти соотношения, а также формула Планка (25), могут также быть получены путем комбинирования выражения (30) и классической формулы Рэля-Джинса для излучения черного тела при $T \rightarrow \infty$ (см. [44, с. 162-166]), как это и было проделано Эйнштейном.

С учетом некоторого распределения излучения линии по частотам (длинам волн), определяемого различными механизмами уширения линий и называемого профилем линии $P(\nu)$ ($P(\lambda)$) таким, что:

$$\int_0^\infty P_\nu d\nu = \int_0^\infty P_\lambda d\lambda = 1, \quad P_\nu = \frac{\lambda^2}{c} P_\lambda, \quad (36)$$

спектральный коэффициент испускания для линии в плазме может быть найден, как:

$$\varepsilon_{\lambda, L} = \frac{h\nu_{ki}}{4\pi} A_{ki} n_k P_\lambda = \left(\frac{hc}{4\pi\lambda_{ki}} \right) A_{ki} n_k P_\lambda = \frac{q_e \Delta E_{ki}}{4\pi} A_{ki} n \frac{g_k}{Z(T)} e^{-\frac{E_k}{T}} P_\lambda, \quad (37)$$

а коэффициент поглощения из закона Кирхгоффа (29) без учета рассеяния и с учетом вынужденного испускания как отрицательного поглощения – как:

$$\begin{aligned} \kappa_L(\lambda) &= \frac{q_e \Delta E_{ki}}{4\pi c / 4\pi} (B_{ik,\lambda} n_i - B_{ki,\lambda} n_k) P_\lambda = \frac{q_e \Delta E_{ki}}{c} B_{ki,\lambda} n \frac{g_k}{Z(T)} \left(e^{-\frac{E_i}{T}} - e^{-\frac{E_k}{T}} \right) P_\lambda = \\ &= \frac{1}{8\pi c} \left(\frac{ch}{q_e \Delta E_{ki}} \right)^4 n \frac{g_k A_{ki}}{Z(T)} \left(e^{-\frac{E_i}{T}} - e^{-\frac{E_k}{T}} \right) P_\lambda = \frac{\lambda^4}{8\pi c} n \frac{g_k A_{ki}}{Z(T)} \left(e^{-\frac{E_i}{T}} - e^{-\frac{E_k}{T}} \right) P_\lambda. \end{aligned} \quad (38)$$

Для источника излучения конечных размеров можно наблюдать и непосредственно измерять интенсивность излучения его поверхности. Если плазму наблюдают вдоль оси x и излучение распространяется в пределах интервала от $x = 0$ до $x = x_0$, в котором оно может как поглощаться, так и испускаться, то изменения энергии в единицу времени в единичном объеме на единицу телесного угла можно выразить, как:

$$\frac{dI_\lambda(x)}{dx} = \varepsilon_\lambda(x) - \kappa(\lambda, x) I_\lambda(x). \quad (39)$$

Это т.н. выражение переноса (транспорта) излучения. При краевых условиях $x = 0$, $I_\lambda = I_\lambda(0)$ решение при $x = x_0$ выглядит следующим образом:

$$I_\lambda(x_0) = I_\lambda(0) \exp\left(-\int_0^{x_0} \kappa(\lambda, x) dx\right) + \int_0^{x_0} \varepsilon_\lambda(x) \exp\left(-\int_0^x \kappa(\lambda, x) dx\right) dx. \quad (40)$$

Если ε_λ не зависит от x (гомогенная плазма), то выражение (40) упрощается:

$$I_\lambda(x_0) = I_\lambda(0) e^{-\kappa(\lambda)x_0} + \frac{\varepsilon_\lambda}{\kappa(\lambda)} (1 - e^{-\kappa(\lambda)x_0}). \quad (41)$$

При отсутствии поглощения (оптически тонкая плазма, $\kappa(\lambda) \rightarrow 0$) имеем:

$$I_\lambda(x_0) = I_\lambda(0) + \varepsilon_\lambda x_0. \quad (42)$$

2.1.4 Механизмы уширения линий в лазерно-индуцированной плазме

Уширение линий бывает однородным, когда распределение интенсивности излучения (или поглощения) по частотам для конкретного перехода одинаково для одной и для всех частиц из ансамбля, и неоднородным, когда контур линии для отдельно взятой частицы отличается (например, положением максимума) от контура ансамбля в целом [45, гл. 2, разд. 2.5].

Однородными являются естественное уширение и т.н. «уширение давлением». Первый механизм связан с конечным временем жизни состояний n и m , вовлеченных в переход. В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга ($\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ [46]) это вызывает неопределенность в энергии состояний. Интенсивность излучения в данном случае распределяется в соответствии с контуром Лоренца [46, с. 69]:

$$P(\Delta\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\gamma}{\Delta\omega^2 + \left(\frac{1}{2}\gamma\right)^2}, \quad (43)$$

где $\gamma = \gamma_n + \gamma_m$ – сумма радиационных констант затухания для уровней n и m , $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, где ω_0 – “центральная” угловая частота перехода. Радиационные константы затухания для уровней связаны с их излучательным временем жизни (τ) простым соотношением: $\gamma_n = 1/\tau_n$. При расчете γ_n учитываются все радиационные переходы, за счет которых изменяется населенность уровня n :

$$\gamma_n = \sum_m A_{nm} + \sum_m B_{nm} u_\nu + \sum_{m'} B_{m'n} u_\nu, \quad (44)$$

где A_{nm} – коэффициент Эйнштейна для спонтанного испускания (с^{-1}), B_{nm} – коэффициент Эйнштейна для вынужденного испускания ($\text{с}^{-1} * (\text{Дж}/(\text{с}^{-1} * \text{м}^3))^{-1}$), $B_{m'n}$ – коэффициент Эйнштейна для поглощения ($\text{с}^{-1} * (\text{Дж}/(\text{с}^{-1} * \text{м}^3))^{-1}$), u_ν – объемная спектральная (на единицу интервала частот) плотность энергии фотонов ($\text{Дж}/(\text{с}^{-1} * \text{м}^3)$). Естественная ширина линии перехода (FWHM – полная ширина на полувысоте) равна:

$$\Delta\omega_{0.5} = 2 \times \frac{1}{2}\gamma = \gamma = \frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau_{nm}}, \quad \Delta\nu_{0.5} = \frac{1}{2\pi\tau_{nm}}, \quad \Delta\lambda_{0.5} = \frac{1}{2\pi\tau_{nm}} \frac{\lambda_0^2}{c_0}. \quad (45)$$

где $\Delta\nu_{0.5}$ – FWHM в единицах частоты (с^{-1}), $\Delta\lambda_{0.5}$ – FWHM в единицах длин волн в вакууме (м), c_0 – скорость света в вакууме (м/с), λ_0 – “центральная” длина волны перехода в вакууме. В среде с показателем преломления n ширина в единицах длин волн будет связана с величиной $\Delta\lambda_{0.5}$:

$$\Delta\lambda_{0.5}^* = \frac{\Delta\lambda_{0.5}}{n} = \frac{1}{2\pi\tau_{nm}} \frac{\lambda_0^{*2}}{c_0} n, \quad (46)$$

где λ_0^* – “центральная” длина волны перехода в среде. При средних временах жизни верхнего и нижнего уровня ~ 10 нс (что соответствует вероятности спонтанного испускания 10^8 с^{-1} , если пренебречь поглощением и вынужденным испусканием), ширина линии в нм составит ~ 0.00002 нм. Такие величины в условиях лазерной плазмы измерить невозможно, и естественной шириной при каких-либо расчетах пренебрегают.

Второй механизм однородного уширения в общем случае называется «уширение давлением». Взаимодействие излучающей частицы с окружающими вызывают случайный сдвиг фазы напряженности электрического поля излучающей частицы, и за счет интерференции многих волн одной частоты, но с разной начальной фазой, происходит нарушение монохроматичности излучения. Под взаимодействием подразумевают как столкновения (упругие и неупругие) частиц, так и возмущения собственным полем частиц плазмы. Построение теории уширения давлением осложняется тем, что результирующий контур обусловлен взаимодействиями со многими частицами, а они могут взаимно влиять друг на друга, а также выбором правила интерференции в различных случаях. Суперпозиция может быть скалярной (например, в случае Ван дер Ваальсова уширения нейтральными молекулами постороннего газа), или векторной (для случаев, когда нарушение частоты линейно зависит от возмущающего поля – линейный эффект Штарка), выражаться через сумму квадратов величины напряженности возмущающих полей (квадратичный эффект Штарка), или простого правила сложения может не быть вовсе (резонансное уширение при взаимодействии одинаковых атомов). В рамках теории столкновений [46, с. 76] функция распределения спектральной плотности энергии излучения зависит от времени s между столкновениями в предположении, что сдвиги фаз, вызванные различными возмущающими частицами, взаимно независимы и между этими частицами не происходит взаимодействия. При скорости v движения частиц можно задать возмущающий объем $V_p(s)$ в виде цилиндра с длиной $s \cdot v$ (если пренебречь распределением по скоростям) и комплексным поперечным сечением $\sigma = \sigma_r - i\sigma_i$ (м^2). Столкновения внутри него приводят к Лоренцеву контуру линии, ширина которого определяется действительной частью, а сдвиг – мнимой:

$$P(\Delta\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{nv\sigma_r}{(\Delta\omega - nv\sigma_i)^2 + (nv\sigma_r)^2}, \quad (47)$$

где n – объемная плотность частиц. Расчет σ для конкретных взаимодействий проводится отдельно и представляет достаточно сложную задачу. В простейшем случае при упругих столкновениях излучающих частиц массы m (кг) с возмущающими частицами массы M при давлении p (Па) и температуре T (К), с учетом средних тепловых скоростей движения частиц $(8kT/\pi m)^{0.5}$ и $(8kT/\pi M)^{0.5}$, можно прийти к следующему выражению для столкновительной ширины (FWHM) при условии идеальности газа:

$$\Delta\nu_c = \frac{2\sqrt{2}p\sigma_r}{\pi\sqrt{\pi\mu kT}}, \quad \Delta\lambda_c = \Delta\nu_c \frac{\lambda^2}{c}, \quad \mu = \frac{mM}{m+M}. \quad (48)$$

Уширение за счет упругих столкновений с молекулами азота, резонансное и Ван дер Ваальсово уширения в условиях лазерной плазмы на воздухе при давлении 1 атм. обычно малы, и не превышают в сумме 5 % от величины полного уширения линии за счет всех механизмов [47].

Основной вклад в уширение линий в лазерной плазме (при $n_e > 10^{16} \text{ см}^{-3}$) вносит эффект Штарка [48]. Штарковская ширина линии (нм) в рамках ударного приближения для уширения электронами и квазистатического приближения для уширения ионами в случае неводородоподобных атомов и ионов (квадратичный эффект Штарка) задается следующим образом [2]:

$$\Delta\lambda_{Stark,FWHM} = 2w_s \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) + 3.5A \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right)^{1/4} [1 - BN_D^{-1/3}] w_s \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right), \quad (49)$$

где B – коэффициент, равный 1.2 или 0.75 для ионной линии или линии нейтрального атома, соответственно, w_s – штарковская электронная ударная ширина (HWHM - полуширина на полувывсоте), зависящая от электронной плотностью (здесь предполагается, что она рассчитана для $n_e = 10^{16} \text{ см}^{-3}$), A – параметр, отражающий вклад ионов в уширение и зависящий от температуры, N_D – число частиц в сфере Дебая:

$$N_D = 1.72 \times 10^9 \frac{T^{3/2}}{n_e^{1/2}}. \quad (50)$$

где T – температура в эВ. Чаще всего вкладом ионов пренебрегают, и выражение (49) преобразуется к виду:

$$\Delta\lambda_{Stark,FWHM} = 2w_s \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad \text{или} \quad \Delta\lambda_{Stark,FWHM} = \frac{w_{St0}}{n_{e0}} n_e, \quad (51)$$

где w_{St0} – полная электронная ударная ширина при электронной плотности n_{e0} . Штарковское смещение за счет столкновений с электронами для неводородоподобных атомов вычисляется, как:

$$d_{St} = \frac{d_{St0}}{n_{e0}} n_e. \quad (52)$$

Для водородоподобных атомов проявляется линейный эффект Штарка, и уширение связано с электронной плотностью следующим образом [15, с. 27]:

$$w_{St} \sim n_e^{2/3}. \quad (53)$$

Неоднородное уширение линий связано с движением частиц друг относительно друга и относительно наблюдателя и называется доплеровским уширением [45, с. 66-67]. Если электромагнитная волна с частотой ν_0 , испускаемая частицей, распространяется вдоль положительного направления оси z , а v_z – проекция скорости движения частицы на эту ось, то в соответствии с эффектом Доплера наблюдаемая частота излучения составит:

$$\nu = \nu_0 / [1 - v_z/c]. \quad (54)$$

Если $v_z > 0$, то $\nu > \nu_0$ и наоборот. Учитывая распределение Максвелла для частиц в газе по скоростям, можно прийти к следующему выражению для доплеровского контура линии [45, с. 67]:

$$g(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\nu_0} \left(\frac{Mc^2}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{Mc^2}{2kT} \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\nu_0^2} \right], \quad (55)$$

где M – масса излучающей частицы. Данная форма контура является гауссовой с полной шириной на полувысоте (доплеровской шириной линии), равной:

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \left(\frac{8kT \ln 2}{Mc^2} \right)^{0.5}, \quad \Delta\lambda_D = \lambda_0 \left(\frac{8kT \ln 2}{Mc^2} \right)^{0.5}. \quad (56)$$

Когда вклад в уширение вносят несколько механизмов, суммарный контур определяется сверткой отдельных контуров. При свертке двух однопиковых функций с ширинами $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ вид контура сохраняется, при этом ширина результирующего Лоренцева контура равна сумме $\Delta\nu = \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2$, а Гауссова контура – $\Delta\nu = (\Delta\nu_1^2 + \Delta\nu_2^2)^{1/2}$. Таким образом, при произвольной комбинации механизмов уширения всегда можно свести задачу определения формы контура линии к нахождению свертки одной Лоренцевой и одной Гауссовой функции [45, гл. 2, разд. 2.5]. Если в лазерно-индуцированной плазме вклад уширений давлением и доплеровского уширения сопоставим по величине, то результирующий контур линии P_λ (м^{-1}) представляет собой такую свертку – т.н. контур Фойгта [49]:

$$\text{Voigt}(w_L, w_G, \lambda - \lambda_0) = P_\lambda = \frac{2 \ln 2 w_L}{\pi^{1.5} w_G^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{\ln 2 \left(\frac{w_L}{w_G} \right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{\lambda - \lambda_0}{w_G} - t \right)^2} dt. \quad (57)$$

где w_L, w_G – Лоренцева и Гауссова ширины линий (FWHM) в единицах длин волн (м), λ_0 – центральная длина волны линии.

2.1.5 Диагностика лазерно-индуцированной плазмы и моделирование спектров

В ЛИЭС перед экспериментатором часто стоит задача определения параметров образующейся плазмы для выбора оптимальных временных параметров регистрации аналитических линий или для проведения безэталоного анализа проб [50]. Два основных параметра, описывающих плазму, – это температура и электронная плотность. Их определение обычно проводят по экспериментальным спектрам плазмы.

Исходя из выражения (37) для спектральной интенсивности испускания $\varepsilon_{ij,\lambda}$ линии определенного элемента в Вт/(с-р*м³*нм), наблюдаемая на детекторе величина (отн.ед.) при отсутствии самопоглощения и интегрировании сигнала только вдоль одной координаты будет зависеть от линейного размера источника (длины столбца плазмы) и эффективности сбора излучения. Они формируют фактор F (с-р*м), который постоянен для всех измерений при фиксированных условиях эксперимента и не зависит от длины волны [51]. Также на наблюдаемый сигнал будет влиять спектральная чувствительности регистрирующей системы ($\gamma(\lambda)$, отн.ед./(Вт/м²)). Если считать плазму гомогенной вдоль оси наблюдения, то можно записать:

$$s_{ij,\lambda} = F \varepsilon_{ij,\lambda} \gamma(\lambda), \quad (58)$$

На практике зачастую работают с относительной спектральной чувствительностью $\gamma'(\lambda) = \gamma(\lambda)/\gamma_{max}$, поэтому выражение (58) преобразуется к виду:

$$s_{ij,\lambda}/\gamma'(\lambda) = s'_{ij,\lambda} = F \varepsilon_{ij,\lambda} \gamma_{max}, \quad (59)$$

Коэффициент $\gamma_{\lambda,max}$ для конкретной регистрирующей системы также, как и F , постоянен, и для интегрального наблюдаемого сигнала линии можно записать:

$$s_{ij} = \int_{Line} s'_{ij,\lambda} d\lambda = F \gamma_{max} \varepsilon_{ij} = F' \left(\frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} \right) \frac{A_{ij} g_i}{Z^Z(T)} n^z e^{-\frac{E_i}{T}}, \quad (60)$$

где F' имеет размерность с-р*м*отн.ед.*м²/Вт. Разделив крайние левую и правую части выражения (60) на произведение $A_{ij} g_i$ и прологарифмировав результат, получим линейную зависимость от энергии верхнего уровня – выражение для т. н. «графика Больцмана»:

$$\ln \left(\frac{hc}{\lambda_{ij}} \frac{s_{ij}}{g_i A_{ij}} \right) = \ln \left(\frac{F'}{4\pi} \frac{n^z}{Z^Z(T)} \right) - \frac{E_i}{T}. \quad (61)$$

Для частиц разных элементов в различных ионных состояниях будет отличаться свободный член (логарифм) в правой части (61), но тангенс угла наклона графика к оси энергии ($1/T$) при наличии ЛТР для всех частиц должен быть одинаков, и из его величины определяют

температуру. В простейшем случае, когда рассматриваются только две спектральных линии с длинами волн переходов λ_{ij} и λ_{mn} и разными энергиями верхних энергетических уровней ($E_i \neq E_m$), метод графика Больцмана трансформируется в метод двух линий. Температура плазмы в этом случае может быть вычислена, как:

$$T = \frac{E_i - E_m}{\ln\left(\frac{S_{mn} \nu_{mn} g_i A_{ij}}{S_{ij} g_m \nu_{ij} A_{mn}}\right)} = \frac{E_i - E_m}{\ln\left(\frac{S_{mn} \Delta E_{mn} g_i A_{ij}}{S_{ij} g_m \Delta E_{ij} A_{mn}}\right)}. \quad (62)$$

Ошибка в определении температуры в данном случае равна [52]:

$$\Delta T = \frac{T^2}{E_i - E_m} \sqrt{\left(\frac{\Delta S_{mn}}{S_{mn}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_{ij}}{S_{ij}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{mn}}{A_{mn}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{ij}}{A_{ij}}\right)^2}. \quad (63)$$

Очевидно, что для более правильного определения температуры следует использовать линии, для которых значения вероятностей перехода определены наиболее точно, а разность энергии верхних уровней максимальна.

Не менее важной задачей является измерение электронной плотности лазерно-индуцированной плазмы. Первый подход основан на измерении Штарковского уширения линий плазмы (применяется наиболее часто); второй требует расчета соотношения населенностей последовательных ионизационных состояний определенного элемента при фиксированной температуре [2, гл. 3].

Для реализации первого подхода необходимо выбирать изолированные и максимально свободные от самопоглощения линии. Также необходимо, чтобы Штарковская ширина линии была, по крайней мере, сопоставима, а лучше на порядок больше суммарной величины остальных ширин, включая аппаратную. Штарковское уширение находят из Лоренцевой компоненты за вычетом величин других однородных (и/или аппаратного) уширений при аппроксимации контура линии функцией Фойгта (57). Аппаратная ширина обычно включается либо в Гауссову, либо в Лоренцеву компоненту при деконволюции экспериментального спектра. Зная параметр w_s , можно вычислить электронную плотность n_e из выражения (51) для неводородоподобных частиц или (53) – для водородоподобных. Стоит отметить, что данный метод работает независимо от предположений и наличия ЛТР.

Второй метод (метод Саха-Больцмана) применяется, когда плазма достаточно близка к условиям ЛТР. Величина n_e вычисляется из соотношения между заселенностями возбужденных уровней (i и m) частиц одного элемента, но разных последовательных ионных состояний (обычно атома и однозарядного иона) [2, гл. 3]:

$$n_e = \frac{2(2\pi m_e q_e T)^{3/2}}{h^3} \frac{s_{mn}^I \Delta E_{mn}^I A_{ij} g_i^{II}}{s_{ij}^{II} \Delta E_{ij}^{II} A_{mn} g_m^I} e^{-\frac{E_{ion,eff} + E_i^{II} - E_m^I}{T}}. \quad (64)$$

Серьезной проблемой при диагностике лазерной плазмы является ее неоднородность и нестационарность. Поэтому спектры регистрируют в течение малого промежутка времени (по сравнению с задержкой после импульса), за который изменением свойств факела можно пренебречь [53, 54, 55]. При этом щель спектрографа выделяет определенный слой факела вдоль одной из координат в пространстве (например, перпендикулярно оси лазерного пучка z), а разбиение изображения по высоте позволяет получать пространственно интегрированные спектры $E(y, z)$ от столбца плазмы вдоль оси наблюдения x для различных боковых координат y внутри слоя. Обычно предполагается, что плазма обладает осевой симметрией относительно оси z и находится в состоянии ЛТР. Тогда, применяя обратное преобразование Абеля внутри отдельного слоя (Абелеву инверсию) [53]:

$$I(r, z) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dE(y, z)}{dy} \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}}, \quad (65)$$

где R – верхняя граница расстояния от оси, при котором еще наблюдается излучение, можно вычислить радиальное распределение интенсивности внутри этого слоя. Прделав данную операцию для всех слоев, мы получим градиенты температуры и электронной плотности во всем плазменном факеле. Очевидно, что пространственное разрешение будет ограничено параметрами системы сбора излучения, а также спектрографа. Основные затруднения вызывают расчет производной $E'(y)$ по экспериментальным данным, содержащих случайную погрешность, и неопределенность подынтегрального выражения при $y = r$.

Измерения спектров лазерной плазмы с пространственным разрешением было проведено в работе [54]. Использовались сплавы Fe-Ni с разным содержанием железа, диагностику плазмы проводили по линиям железа. Было установлено, что его содержание на уровне 5 % обеспечивает наилучшие условия для наблюдения линий в диапазоне 250–450 нм: при плотности мощности лазерного излучения ~ 15 ГВт/см² ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 4.5$ нс), задержке регистрации 3 мкс и стробе 0.5 мкс такого содержания Fe было достаточно для обеспечения высокого соотношения сигнал/шум для высокоэнергетических или низкоэнергетических слабых (с малой вероятностью перехода) атомных линий без их самопоглощения. В то же время, самопоглощение выбранных ионных линий не превышало 10 %. В целом, число и плотность ионов железа в плазме при заданных экспериментальных параметрах намного превышали число и плотность атомов (Рисунок 4).

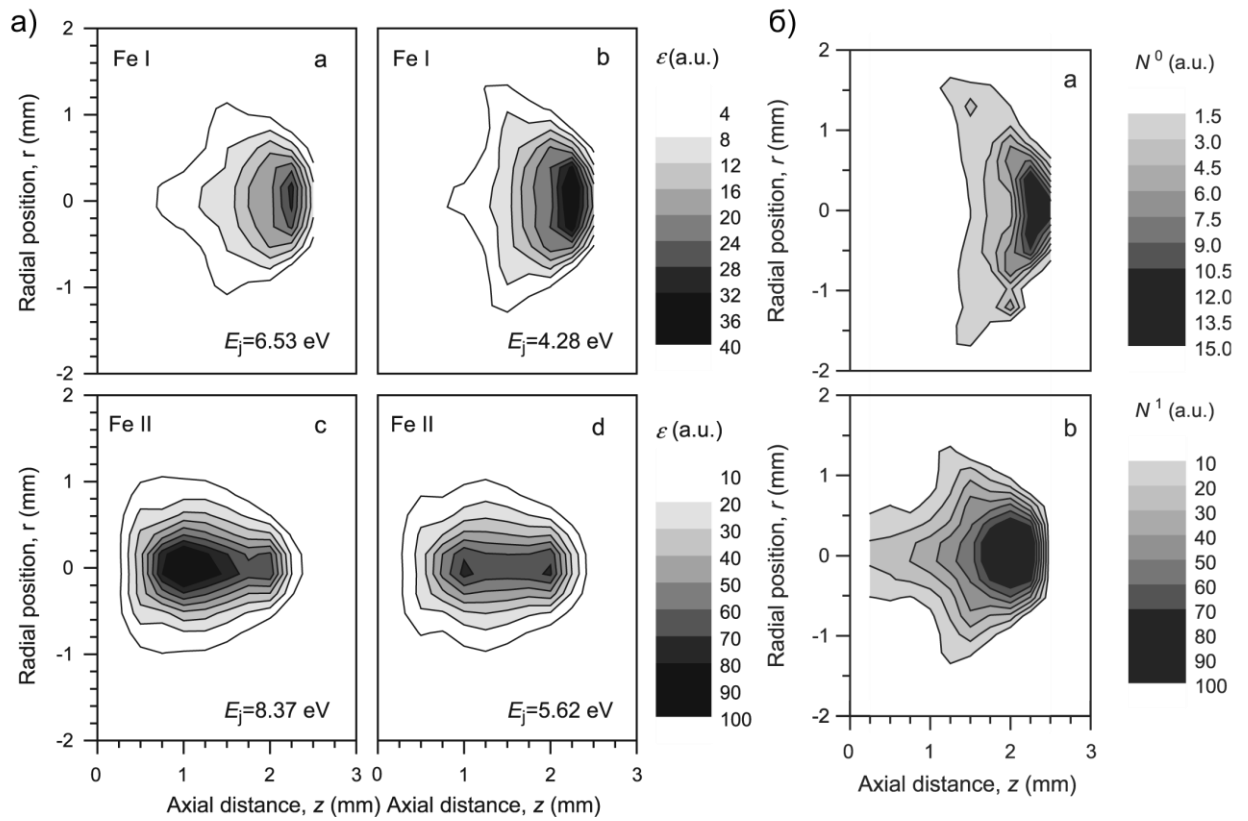


Рисунок 4. а) Радиальные (вертикальная координата) распределения излучательной способности (ϵ , отн.ед.) линий атомного и ионного железа с разными энергиями верхнего уровня вдоль оси лазерного пучка (горизонтальная координата) (а) Fe I 376.55 нм, б) Fe I 372.76 нм в) Fe II 269.26 нм д) Fe II 273.07 нм). б) Распределения относительного содержания атомного (а) и ионного (б) железа в плазме [54].

На рисунке 5 представлены радиальные профили распределения электронной плотности и температуры, рассчитанные по графикам Саха-Больцмана, в зависимости от координаты вдоль оси z . Видно, что плазма сильно неоднородна по своим свойствам (T изменяется до 2.5 раз, n_e — до 3 в пределах факела). На рисунке 5б для распределения n_e наблюдаются 2 белых пятна, в которых как n_e , так и плотность атомов и ионов очень мала относительно других частей плазмы.

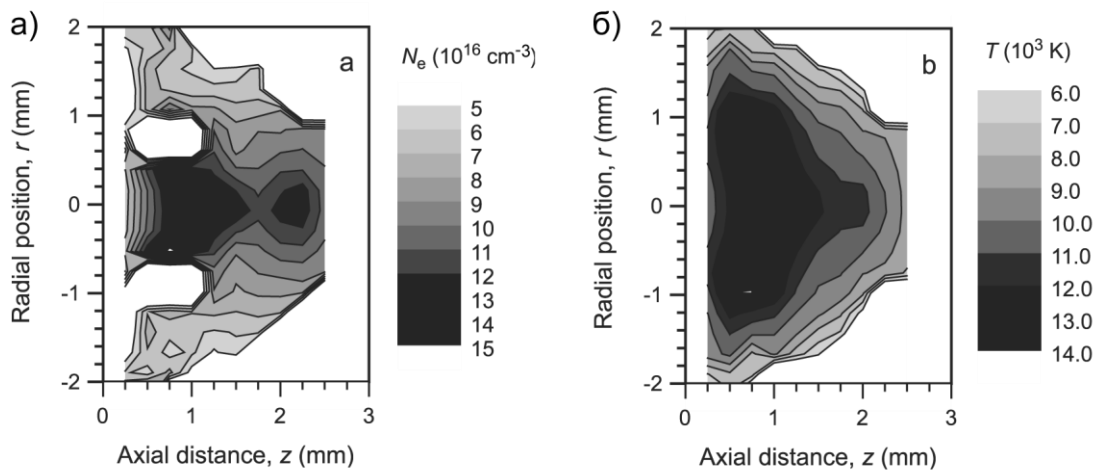


Рисунок 5. Распределение электронной плотности (а) и температуры (б) в плазме для сплава Fe-Ni [54].

Для характеристики плазмы используют и другие преобразования пространственно интегрированных спектров. Например, в работах [56, 57] использовалось преобразование Радона для расчета пространственных профилей излучения плазмы в белом свете при испарении латуни и кремния на воздухе. Данное преобразование не предполагает наличие осевой симметрии плазмы, и для его осуществления необходимо зарегистрировать спектры под различными азимутальными углами наблюдения факела в пределах $[0; \pi)$. Это позволило исследовать сильно несимметричную плазму, сформированную лазерным пучком с неравномерным поперечным распределением интенсивности [56] и при двухимпульсном испарении в ортогональной схеме [57]. Р. Нолл с сотр. [58] использовали интерферометр с непрерывным аргоновым лазером и высокоскоростную стрик-камеру (разрешение до 10 нс, частота кадров до 20 МГц) для диагностики лазерного факела и изучения распространения ударной волны в одноимпульсном и двухимпульсном коллинеарном режимах испарения на воздухе. Были построены профили коэффициента преломления света плазмой по интерферограммам, и затем восстановлены пространственные профили электронной плотности в предположении, что преломление вызвано только “свободными” электронами. Было показано, что при межимпульсной задержке 6 мкс второй лазерный импульс с энергией, равной первому (40 мДж), не производил дополнительного нагрева плазмы от первого импульса и взаимодействовал, в основном, с поверхностью образца. При этом скорость расширения плазмы, ее объем и выносимая масса после второго импульса были существенно выше, чем для одиночного лазерного импульса, благодаря испарению и разлету вещества в разреженное плазмой первого импульса пространство. Электронная плотность плазмы в различных режимах испарения оказалась близка по величине. Фотографии лазерной плазмы в двухимпульсном режиме демонстрировали сильную асимметрию плазменного факела.

В работе [59] определяли электронную плотность плазмы сплава Fe-Si (0.4:0.6 по мольным долям) с полным пространственным разрешением, с аксиальным разрешением (по интегральным спектрам столбца плазмы, перпендикулярного ее оси), по интегральному спектру от слоя плазмы, проходящего через ее ось, и с полным пространственным интегрированием спектров по всему факелу. Расчеты проводили по Штарковскому уширению линий H_{α} 656.28 нм, Si II 505.60 нм и Fe I 538.34 нм при задержке регистрации 2.85 мкс, стробе 0.3 мкс, и условиях испарения, близким к условиям в работе [54]. Максимум излучения соответствующих линий приходился на разные зоны плазмы: H_{α} – вблизи к поверхности образца и оси плазмы, Si II и Fe I – также вблизи оси, но для Si преимущественно в центре факела относительно оси, а для Fe – в верхней части плазмы. Электронная плотность, определенная с использованием пространственно разрешенных спектров по разным линиям, совпадала в пределах погрешностей величин. При интегрировании по столбцу значения также

были близки. В случае интегрирования по аксиальному слою величина n_e в случае использования линии Fe была на 18 % ниже, чем для линий Si и H, а при расчетах по полным интегральным спектрам – на 25 %, из-за различий в радиальных и аксиальных распределениях интенсивностей линий. Авторы отмечают, что излучение водорода происходит из-за наличия влаги в воздухе, и что перемешивание плазмы с окружающим воздухом достаточное, чтобы влага проникла в лазерную плазму вплоть до ее оси, поэтому выбор линии H_α для определения электронной плотности является обоснованным. Это подтверждается и результатами работы [60].

В работах [61, 62] была измерена электронная ударная ширина для многих линий Fe II в диапазоне 230-300 нм при испарении сплавов Fe-Cu, Fe-Ni с небольшим содержанием железа (< 0.5 %). При этом авторы отмечают, что определяли электронную плотность с использованием линии H_α и затем штарковские параметры линий Fe II по пространственно интегрированным спектрам слоя плазмы. Данная процедура оправдана, так как излучение линий водорода и Fe II происходит из одной и той же горячей, плотной и наиболее гомогенной центральной части плазмы.

Для целей диагностики плазмы, вычисления абсолютной концентрации частиц, а также для вычисления фундаментальных параметров линий (вероятностей перехода, сечений столкновения) можно использовать явление самопоглощения линий [63]. Для этого необходимо построить экспериментальные “кривые роста” (зависимость интенсивности линии от концентрации элемента в пробе) и совместить их с теоретическими (зависимость полного поглощения гомогенного слоя плазмы, деленной на доплеровскую ширину линии, от абсолютной концентрации поглощающих частиц, умноженной на длину оптического пути и силу осциллятора для перехода [41]) с помощью специального алгоритма [64]. Так, было определено сечение столкновения атомных частиц плазмы с молекулами азота ($66 \pm 16 \text{ \AA}^2$ [64]), рассчитаны вероятности перехода для 19 линий Ni II и продемонстрировано их совпадение с данными спектральных баз и других экспериментальных работ в пределах 20 % [65].

Помимо задач диагностики плазмы существует обратная задача – моделирование спектров лазерно-индуцированной плазмы. Для наиболее полного и правильного расчета спектров необходимо учитывать процессы формирования плазмы при действии лазерного импульса на мишень, знать динамику расширения факела и разлета различных частиц, распределение температуры и электронной плотности в факеле, его форму и геометрические размеры. Также необходимо учитывать геометрию системы сбора излучения, аппаратную функцию спектрометра. Для получения размерных величин интенсивности необходима радиометрическая калибровка спектрометра. На данный момент полной единой модели, учитывающей все перечисленные процессы от начала взаимодействия лазерного импульса с

веществом до образования спектра плазмы, не существует. В простейшем случае стационарной, гомогенной, оптически тонкой плазмы, находящейся в состоянии ЛТР, в которой реализуются только переходы между энергетическими уровнями частиц, спектр будет определяться двумя параметрами – температурой и электронной плотностью, а также концентрацией элементов (в мольных долях). Возможность генерировать подобные спектры без учета уширений линий была добавлена в веб-сервис базы данных NIST [94] в октябре 2015 г. Однако для полномасштабного сопоставления с экспериментальными данными требуется значительное усложнение модели: учет ширины линий, размеров источника, его формы (симметрии), условий наблюдения, испаренной массы, а также рассмотрение рекомбинационных и тормозных процессов. Знание геометрии источника предполагает дальнейшее решение т.н. уравнения транспорта излучения для получения спектров с учетом поглощения излучения. При этом можно использовать либо фиксированные температуру и электронную плотность (одинаковые по всему объему плазмы), либо задать их распределение. Если задать начальную (испаренную) массу и объем плазмы, предположить наличие ЛТР, задать внешнее давление и учесть расширение плазмы во времени, то для различных времен можно смоделировать спектр испускания и поглощения в каждой точке факела (малом объеме) и провести численное интегрирование уравнения транспорта излучения. Это было проделано в работе [66] для плазмы карбида кремния (SiC), расширяющейся в вакуум. Было показано влияние позиции наблюдения, начальных условий и формы распределений на спектры. Особенно интересным представляется изменение положения провала и формы контура при самообращении линий. Дальнейшее развитие эта модель получила в работах [67], [68]. В работе [69] было продемонстрировано влияние распределения температуры и электронной плотности внутри плазмы на результаты безэталонного определения элементов по графикам Больцмана, построенным по синтетическим спектрам неоднородной плазмы. Даже при использовании изолированных линий, практически не подверженных самопоглощению, и без учета возможных экспериментальных погрешностей сигнала и ошибок в величинах вероятностей переходов наблюдалось существенное расхождение при определении концентрации неосновных компонентов.

Более простой подход к моделированию исключает рассмотрение динамики плазмы и пытается описать экспериментально наблюдаемые спектры с помощью варьирования нескольких параметров: длин “холодной” и “горячей” частей плазмы, их температур и электронных плотностей. Такая т.н. двухтемпературная модель позволила добиться хорошего совпадения модельного спектра железа в области 538 нм с экспериментальным, а также смоделировать контур самообращения линии алюминия Al I 394.4 нм [70]. Отмечается, что для достижения лучших совпадений спектров необходимо знать Штарковские параметры с более высокой точностью и для большего числа линий.

2.2 Аппаратура в ЛИЭС

2.2.1 Лазеры

В ЛИЭС обычно используются импульсные лазеры; при этом мощность гигантских импульсов варьируется в широких пределах: от десятков кВт для наносекундных микрочиповых лазеров [71, 72] до сотен ГВт для фемтосекундных лазеров в варианте ЛИЭС с плазмой, индуцированной филаментом [73, 74]. При использовании непрерывных CO₂ лазеров можно достичь плотности мощности, достаточной для пробоя в газах [3, с.65]. В этом случае говорят о т.н. непрерывном оптическом разряде [75]. Также было рассчитано [76], что пороговая плотность мощности для испарения железа, вычисленная в рамках тепловой модели для перемещающегося с определенной скоростью вдоль поверхности образца Гауссова пучка непрерывного лазера [77], сопоставима, или даже превышает пороговую плотность мощности для пробоя в парах железа (обе величины составляют порядка МВт/см²). Таким образом, если происходит испарение железной мишени, произойдет и пробой в парах металла над поверхностью. При сварке металлов непрерывными CO₂ лазерами мощностью >1 кВт над поверхностью всегда образуется лазерная плазма [76, 78, 79, 80, 81]. Это негативно сказывается на процессе, так как неоднородный нестабильный факел плазмы вызывает случайное преломление лазерного пучка и его дефокусировку, а также поглощение излучения [78]. Плазму стараются уменьшить, сделать менее плотной и более однородной с помощью продувки подходящей смеси инертных газов (Ar, He) с высокими значениями порога пробоя через сопло сварочного модуля [78, 80]. Но формирование факела при сварке играет и положительную роль: на основании мониторинга интенсивностей линий в спектрах и характеристик плазмы возможен подбор оптимальных условий сварки, а также контроль процесса [81, 82, 83, 84, 85]. Однако непрерывные лазеры непосредственно в ЛИЭС не используются ввиду больших размеров, энергопотребления, высокой стоимости, низкого пространственного разрешения (дифракционный предел при фокусном расстоянии линзы 10 см и диаметре пучка 1 см составляет ~260 мкм для длины волны 10.6 мкм [3, с. 222]). Более того, вынос вещества в плазму даже для мощных CO₂ лазеров (10-20 кВт) будет малоэффективным из-за недостаточной плотности мощности: энергия лазерного пучка будет успевать термализоваться вглубь (в объем) образца, и значительная часть энергии будет уходить на его нагрев, а не на испарение пробы (см. разд. 2.1.1). В результате соотношение сигнал/шум в спектрах будет низким. Гораздо выгоднее и проще достичь эффективной абляции и условий пробоя при использовании импульсных твердотельных лазеров. Наиболее широко в ЛИЭС используются наносекундные лазеры на основе алюмо-иттриевого граната с неодимом (Nd:YAG).

2.2.2 Спектрографы

Важной задачей в аналитической спектроскопии является регистрация спектра с как можно большим разрешением для уменьшения спектральных помех. Однако, по сравнению с другими источниками возбуждения, в лазерной плазме высока электронная плотность и линии сильно уширены за счет эффекта Штарка, поэтому повышение спектрального разрешения раньше перестает оказывать положительное влияние на вид спектра. Благодаря простоте конструкции в ЛИЭС часто используются спектрографы Черни-Тернера с отражающей дифракционной решеткой, схема регистрации спектра с помощью которого представлена на рисунке 6.

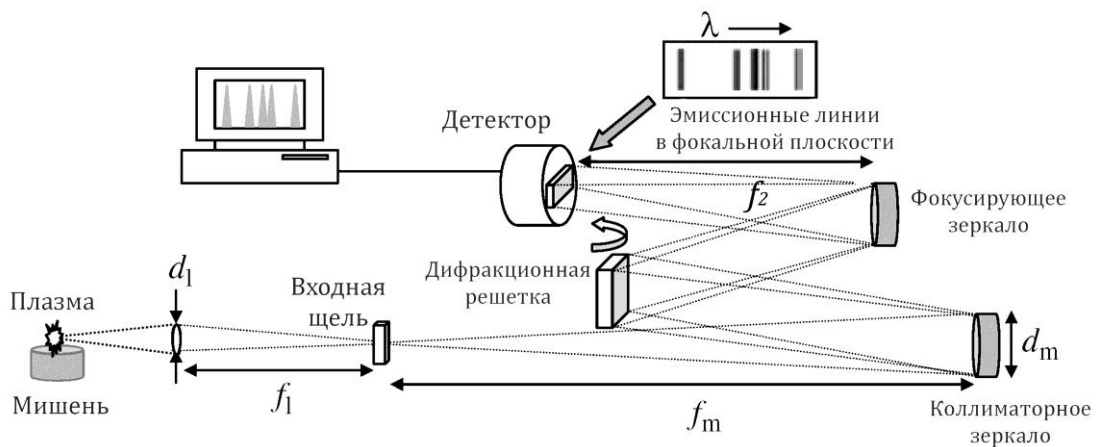


Рисунок 6. Регистрация излучения в ЛИЭС с помощью спектрографа по схеме Черни-Тернера [3].

Чувствительность измерений в ЛИЭС напрямую связана с апертурой спектрографа ($f\#$), определяемой как отношение фокусного расстояния коллиматора к его диаметру (f_m / d_m , Рисунок 6). Чем меньше значение апертуры, тем больше светосила прибора, и можно достичь большего значения сигнала. Чтобы избежать виньетирования излучения на коллиматоре и образования рассеянного света внутри спектрографа, необходимо, чтобы выходная апертура конденсора (или оптоволокну), собирающего и проецирующего излучение плазмы на щель спектрографа, была больше, чем апертура спектрографа (в идеальном случае они должны совпадать, т. е. $f_m / d_m = f_1 / d_1$) [86]. Также чувствительность будет определяться шириной входной щели спектрографа – чем она больше, тем большее количество света попадет на коллиматор. Однако увеличение ширины щели неизбежно приводит к снижению разрешающей способности, так как изображение щели проецируется в фокальную плоскость спектрографа. Поэтому для достижения наилучшей чувствительности при использовании одномерных градуировок, когда сигналом является интегральная интенсивность линии (наиболее распространенный в атомной спектроскопии вариант) необходимо подбирать оптимальное

значение ширины щели, обеспечивающее максимальный сигнал без наложения линий.

Рассмотрим схему спектрографа Черни-Тернера более подробно. На рисунке 7 изображен ход центрального луча света, попадающего в спектрограф, от входной щели до фокальной плоскости, а также отмечены углы ψ и φ между падающим от коллиматора пучком и нормалью к решетке \mathbf{N} и между дифрагированным пучком и \mathbf{N} с указанием направления отсчета относительно \mathbf{N} .

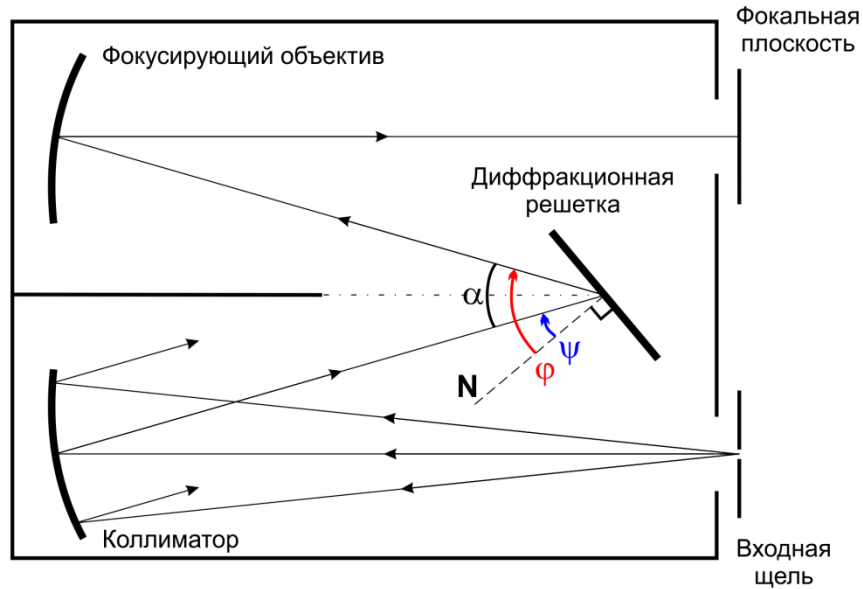


Рисунок 7. Схема спектрографа Черни-Тернера с отражающей решеткой.

Ширина входной щели, число штрихов диффракционной решетки и ее ширина B (размер области, покрытой излучением от коллиматора) непосредственно влияют на аппаратную функцию спектрографа и разрешающую способность. Если истинное распределение интенсивности, регистрируемой в фокальной плоскости спектрографа, записать как $\Phi(l)$, а аппаратная функция равна $a(l)$, то наблюдаемое распределение выразится сверткой [86]:

$$f(l') = \int_{-\infty}^{\infty} a(l - l') \Phi(l) dl, \quad (66)$$

Действие аппаратной функции на спектральный контур изображено на рисунке 8. Важное свойство аппаратной функции заключается в том, что она нормирована по площади на 1:

$$\int_{-\infty}^{\infty} a(l) dl = 1. \quad (67)$$

Поэтому интегральная интенсивность искаженного спектра равна интегральной интенсивности истинного спектра. Зная аппаратную функцию, экспериментальный спектр, положение максимумов интенсивности линий и форму контуров линий, можно найти истинное распределение интенсивности с помощью деконволюции.

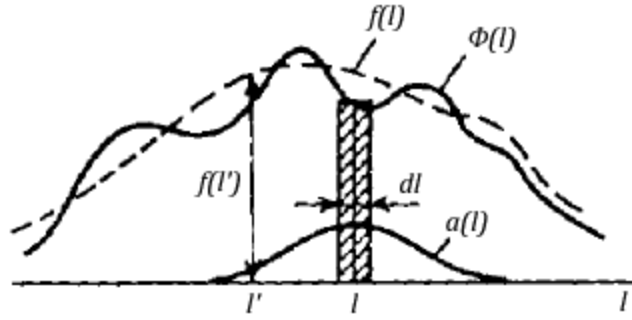


Рисунок 8. Действие аппаратной функции $a(l)$ на истинный контур $\Phi(l)$ [86]. Аппаратная функция “размазывает” монохроматический участок шириной dl и высотой $1/dl$ вдоль оси l в распределение $a(l)$, в результате чего наблюдается контур $f(l)$ вместо $\Phi(l)$.

Разрешающую способность спектрографа грубо можно определить, как:

$$R = \lambda / \Delta\lambda, \quad (68)$$

где $\Delta\lambda$ – полная ширина на полувысоте аппаратной функции. В соответствии с критерием Релея [87, гл. 3] ордината минимума суммы двух спектральных контуров равной яркости должна составлять 80 % от максимума, и разрешающая способность по этому критерию будет ниже, чем в выражении (68). Из законов геометрической и волновой оптики вычисляются геометрические ширины щелевой и дифракционной составляющих аппаратной функции спектрографа. Щелевая аппаратная функция спектрографа обусловлена только конечными размерами входной щели; она является простейшей аппаратной функцией и имеет форму прямоугольника [86]:

$$a(l) = \begin{cases} 1/s', & |l| \leq s'/2 \\ 0, & |l| > s'/2 \end{cases} \quad (69)$$

$$s' = s \frac{f_2}{f_m} \frac{1}{\sin \varepsilon},$$

s – ширина щели, s' – ширина изображения щели в фокальной плоскости, а ε – угол между плоскостью спектра и осью камерного объектива (обычно близок к 90°). Чтобы перейти от линейной координаты l к длине волны, необходимо вычислить обратную линейную дисперсию спектрографа (RLD). Условие наблюдения дифракционных максимумов с учетом ограничения на разность между углами φ и ψ будет выглядеть следующим образом [87]:

$$\begin{cases} \varphi - \psi = \alpha \\ d(\sin \varphi + \sin \psi) = m\lambda \end{cases} \quad (70)$$

где d – период решетки (нм), m – порядок дифракции, λ – длина волны (нм), для которой наблюдается максимум. Обратная линейная дисперсия вычисляется следующим образом [86]:

$$RLD = \frac{d\lambda}{dl} = \frac{d \cos \varphi}{f}, \quad (71)$$

где $f = f_2$ – фокусное расстояние объектива (мм). Решив систему уравнений (70) относительно φ и подставив результат в (72), получим выражение для RLD в нм/мм:

$$RLD = \frac{d \cos \left(\arcsin \left(\frac{\lambda}{2d \cos (\alpha/2)} \right) + \frac{\alpha}{2} \right)}{f}. \quad (72)$$

Дифракционная функция зависит от ширины части решетки, на которую попадает излучение (N штрихов, покрытых излучением), ее периода и угла нарезки, который определяет, в каком порядке будет наблюдаться максимум интенсивности дифрагированного излучения. В длинах волн функции щели $R(\lambda)$ и дифракционная $D(\lambda)$ выражаются следующим образом:

$$\begin{cases} R(\lambda) = 1/s'', & \lambda \in [\lambda_0 - s''/2; \lambda_0 + s''/2] \\ R(\lambda) = 0, & \lambda \in (0; \lambda_0 - s''/2) \cup (\lambda_0 + s''/2; +\infty), \\ s'' = s' * RLD \end{cases} \quad (73)$$

$$\begin{cases} v = \pi * \frac{\lambda - \lambda_0}{\cos \varphi * \lambda_0}, & \lambda \neq \lambda_0 \\ D(\lambda) = \frac{N}{\lambda_0 * \cos \varphi} * \text{sinc}^2(N * v), & \lambda \neq \lambda_0 \\ D(\lambda) = \frac{N}{\lambda_0 * \cos \varphi}, & \lambda = \lambda_0 \\ \varphi = \arcsin \left(\frac{\lambda}{2d \cos (\alpha/2)} \right) + \frac{\alpha}{2} \end{cases}, \quad (74)$$

где λ_0 – центральная длина волны спектрального перехода. Выражение для величины угла φ следует из формул (71) и (72). Разрешающая способность дифракционной решетки определяется расстоянием между соседними дополнительными минимумами дифракционной картины в соответствии с критерием Релея и равна $m*N$ [87, гл. 2]. Ширина изображения щели не может стать тоньше дифракционного предела, поэтому бесполезно делать ширину щели меньше некоторой величины, пытаясь получить более тонкие линии. Ширина щели, при которой ее спектральная ширина s'' равна разрешению дифракционной решетки, называется нормальной шириной щели:

$$s_n = \lambda f_m / (mNd \cos \varphi) \approx \lambda f_m / (mB \cos \varphi). \quad (75)$$

Помимо схемы Черни-Тернера в ЛИЭС спектрографах используются и другие варианты – например, эшелле. Схема со скрещенной дисперсией (призма с эшелле-решеткой, см. [1], гл. 4)

позволяет регистрировать одновременно излучение в нескольких диапазонах длин волн, каждый из которых находится в своем порядке дифракции эшелле-решетки. В результате можно получать спектры в широком диапазоне длин волн за одно измерение с неплохим разрешением, характерным для спектрографов Черни-Тернера со средней разрешающей способностью (~5000–15000). Недостаток такой схемы заключается в относительно низкой чувствительности: в приборах нельзя использовать высокие входные щели, иначе возникнет переложение диспергированных порядков в вертикальной плоскости (горизонтальная плоскость соответствует дисперсии по длинам волн внутри определенного порядка дифракции), которое лимитируется размером матричного детектора. Обычно высоты входных щелей равны их ширинам и составляют ~0.05 мм. В схеме Черни-Тернера возможно задействовать высокую щель, так как регистрируется только 1 порядок дифракции без вертикальной дисперсии, и бинировать получаемые на детекторе сигналы по вертикали.

Применяется в приборах ЛИЭС и схема Пашена-Рунге. Такие спектрометры обладают относительно высокой светосилой, но из-за использования вогнутых дифракционных решеток изображение щели подвержено сильному влиянию аберраций. Обычно в этом случае в фокальной плоскости устанавливается несколько щелей в местах расположения аналитических эмиссионных линий [1, гл. 4]. За каждой щелью располагают детектор – фото-электронный умножитель (ФЭУ), – позволяющий установить свое временное окно регистрации излучения. Данная схема позволяет значительно повысить экспрессность количественного анализа, но является “заточенной” под конкретные элементы и типы проб, поэтому мало используется в исследовательских работах.

2.2.3 Детекторы

Чувствительность ЛИЭС систем во многом определяется детектором. Еще в недалеком прошлом в качестве “рабочей лошадки” для регистрации излучения в ЛИЭС использовалась связка монохроматор-ФЭУ [3]. Так как коэффициент усиления фототока ФЭУ достигает 10^6 , а время отклика скоростных ФЭУ составляет менее 1 нс, такая система позволяет непрерывного регистрировать сигнал при затухании плазмы с высоким соотношением сигнал/шум от единичного лазерного импульса, что может применяться при изучении фундаментальных закономерностей развития плазмы. Также преимуществом ФЭУ является относительно небольшая стоимость. В современной ЛИЭС для реализации многоэлементного анализа за одно измерение в основном применяется комбинация спектрограф-ПЗС. Наибольшее распространение получили многоканальные детекторы, оснащенные усилителем яркости (электрооптическим преобразователем – ЭОП), позволяющим как значительно усиливать

эмиссионный сигнал от короткоживущей лазерной плазмы, так и устанавливать временное окно регистрации излучения с наносекундным (обычно до 5 нс) разрешением. ПЗС позволяют регистрировать излучение в широком спектральном диапазоне, причем существуют как линейные, так и двумерные ПЗС-детекторы. Двумерные матрицы позволяют регистрировать пространственное распределение интенсивности факела плазмы, а также применяются при регистрации излучения т. н. протяженной лазерной искры, когда лазерное излучение фокусируется не в точку, а в линию на поверхности образца. Это позволяет регистрировать спектры одновременно для многих точек образца вдоль линии искры с пространственным разрешением до 10 мкм [88]. Использование протяженной искры также дает преимущество в представительности анализа. В эшелле-спектрографах для одновременной регистрации разных порядков дифракции использование матричного детектора необходимо. Размеры используемых в ЛИЭС ПЗС-матриц средние: диагональ ~10-20 мм, размер пикселя ~6×6 до 26×26 мкм.

В отличие от ФЭУ, ПЗС-матрицы являются интегрирующими датчиками, в которых происходит сначала накопление заряда под действием фотонов, а затем его считывание и преобразование в сигнал с помощью электроники. На это требуется некоторое время, намного большее (порядка мс), чем время жизни и свечения лазерной плазмы (3-50 мкс). Также чувствительность ПЗС на порядки ниже. Непрерывное интегрирование сигнала плазмы от многих лазерных импульсов напрямую на ПЗС приводит к плохому соотношению сигнал/фон в спектрах из-за наличия интенсивного непрерывного фона плазмы на ранних временах. Чтобы решить эти проблемы, ПЗС оснащаются электрооптическим преобразователем (ЭОП) (или усилителем яркости), который одновременно повышает чувствительность системы и выполняет функцию оптического затвора, позволяя регистрировать излучение в малом временном интервале (до ~5 нс). ЭОП состоит из фотокатода, микроканальной пластины (МКП) и люминесцентного экрана с другой стороны. Модуляция фотокатода обеспечивается подачей импульсного напряжения (~1 кВ). К МКП также прикладывается напряжение, и в ее каналах происходит умножение электронов, выбиваемых с фотокатода. При этом каждый микроканал, по сути, аналогичен цепочке динодов ФЭУ. МКП обеспечивает коэффициент усиления фототока 10^3 – 10^4 . Излучение с люминесцентного экрана собирается с помощью волоконной оптики на ПЗС (см. Рисунок 9).

Следует отметить, что камеры с усилителем яркости дороги и не могут находиться под воздействием ионизирующих излучений, например, в зоне повышенной радиоактивности или космосе [25]. Поэтому существует значительная потребность в недорогом чувствительном детекторе с возможностью временной селекции сигналов хотя бы в микросекундном диапазоне. Самым простым решением является использование ПЗС-камеры с системой синхронизации с затворным импульсом лазера.

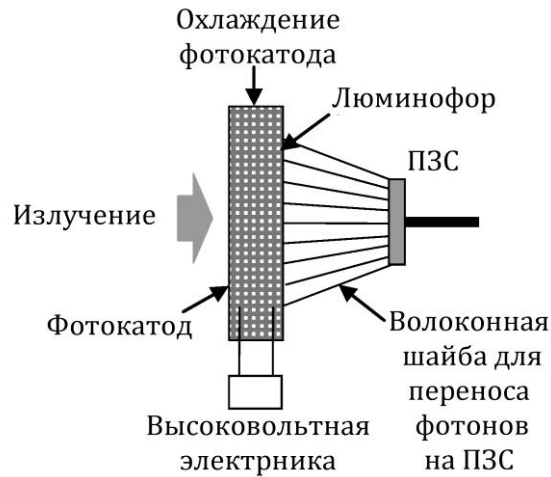


Рисунок 9. Схема ПЗС с усилителем яркости.

При этом из-за особенностей электроники появляется собственная задержка срабатывания ПЗС порядка 1–3 мкс. Преимущество ПЗС над фотодиодными линейками (ФДЛ) в данном случае обусловлено значительно меньшим значением темнового тока, что позволяет применять ПЗС при регистрации слабых сигналов с накоплением (большим временем экспозиции – например, десятки секунд и более). Однако пределы обнаружения при использовании усилителя яркости, по крайней мере, на порядок ниже при прочих равных экспериментальных условиях [89]. В работе [90] было предложено использовать акустооптический модулятор для стробирования сигнала без использования электрооптического преобразователя для улучшения соотношения сигнал-шум при ЛИЭС-анализе подводных объектов. Недостатком такого решения является низкий эффективный коэффициент пропускания, который зависит от длины волны.

Альтернативой усилителям яркости является ПЗС с умножением электронов (EMCCD), позволяющий значительно усиливать сигналы [25]. Однако, чтобы исключить появления лжесигналов за счет усиления темнового тока и шумов считывания, обязательно сильное охлаждение матрицы (до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) и увеличение эффективного времени экспозиции до миллисекунд [91]. Кроме того усиление сигнала в каждом регистре носит случайный характер и может вносить искажение в соотношение между линиями в спектре.

Поскольку в последнее десятилетие были разработаны КМОП-матрицы, не уступающие ПЗС по квантовой эффективности и площади фоточувствительного элемента, в настоящее время их использование представляется наиболее перспективным. Преимуществом КМОП-матриц является то, что каждый пиксель “изолирован” от остальных, снабжен своей электроникой – преобразователем заряда в напряжение, усилителем сигнала, подавителем шума и аналогово-цифровым преобразователем (АЦП). Это позволяет избежать блюминга (растекания заряда по соседним пикселям, искажающим и уширяющим контур спектральной линии), который может возникнуть при регистрации излучения с помощью обычной

ПЗС-матрицы, а также быстрее считывать информацию с матрицы (до 500 кадров/с) [92]. Реализация в КМОП-матрицах технологии регистрации одиночных фотонов лавинными фотодиодами (single photon avalanche diod – SPAD) позволила создать детектор с характеристиками аналогичными ПЗС с усилителем яркости (строб до 0.7 нс, временное разрешение до 250 пс), возможность использования которого в ЛИЭС была показана на примере анализа минерала барита [93].

В заключение отметим, что ПЗС с усилителем яркости является, на данный момент, наиболее распространенным для исследований и наилучшим детектором в ЛИЭС.

2.3 Подходы к идентификации линий в спектрах лазерной плазмы

Для проведения качественного элементного анализа необходимо провести идентификацию атомных и ионных линий в спектре. Для этого обычно используют электронные базы спектральных данных NIST [94], Роберта Куруца [95], значительно реже – Питера ван Хуфа [96], либо таблицы спектральных линий [97, 98]. Количество известных атомных спектральных линий в перечисленных базах достигает 140 000, 450 000 и 920 000, соответственно. Для сложных многоэлементных проб (высоколегированные стали, почвы, руды) с высоким содержанием переходных элементов (железо, хром, титан и др.) процедура идентификации зачастую затруднительна и занимает много времени без использования каких-либо вспомогательных программ, так как эмиссионные линии различных элементов могут перекрываться, а их интенсивность зависит от условий эксперимента и возбуждения в плазме. Таким образом, корректная идентификация линий представляет собой непростую задачу. По мнению родоначальников метода ЛИЭС американских спектроскопистов Д. Кремерса и Л. Радziemски [99], отнесение линий во многом остается смесью науки, искусства и опыта, поскольку при этом необходимо одновременно учитывать несколько факторов [25]. Во-первых, это сведения об образце, чтобы исключить заведомо ложную идентификацию, например, обнаружение линий Rm или Tc в спектрах природных объектов; во-вторых, необходимо учитывать относительную интенсивность линий, приводимую в спектральных базах данных; в-третьих, важно принимать во внимание возможность наблюдения различных ионизованных состояний в разных экспериментальных условиях, так на воздухе, как правило, наблюдаются спектры нейтральных или однократно ионизованных атомов, а в вакууме же можно наблюдать даже трех- и четырехкратно ионизованные частицы [100]; и, наконец, очень важным является наблюдение за комбинацией интенсивных спектральных линий и соотношений интенсивностей в мультиплетах. Многие элементы имеют

несколько интенсивных переходов и, если регистрируется один из них, то и другие интенсивные линии должны присутствовать в спектре. Так, например, Фише с коллегами [101] рекомендуют однозначно отнести, по крайней мере, три линии для достоверной идентификации элемента в твердой или жидкой пробе.

Для упрощения процедуры отнесения линий в спектре лазерно-индуцированной плазмы предпринимались попытки разработки алгоритмов автоматической/полуавтоматической идентификации спектров. В работе [102] описан программный пакет SALIPS, работающий под управлением ОС Windows, позволяющий осуществлять полуавтоматическую идентификацию линий в спектрах. Пакет содержит модуль для построения модельных спектров на основе относительных интенсивностей базы данных NIST [94]. Отметим, что этот параметр известен для очень небольшого числа наиболее интенсивных линий, наблюдаемых, как правило, в электрической дуге, сильно отличающейся по условиям возбуждения атомов от лазерной плазмы. Спектр моделируется с учетом формы контура линии (Гауссовой, Лоренцевой или их комбинации), при этом необходимо вручную задать ширину линии на полувысоте. Также при расчете интенсивности линии учитывается концентрация элемента и порядок дифракции, в котором ее наблюдают. Относительная интенсивность линий также может задаваться вручную. Идентификацию проводили визуально, сравнивая модельный и экспериментальный спектр на одном графике. Однако, как справедливо отмечено авторами работы, данный модуль является лишь вспомогательным инструментом для визуальной идентификации линий в случае предварительного распознавания пользователем наиболее интенсивных линий компонентов в данном спектральном диапазоне и не претендует воспроизведение реальных спектров лазерно-индуцированной плазмы, так как не учитывает параметров формирующейся плазмы и регистрирующей аппаратуры. Наряду с данным модулем, в программном пакете SALIPS присутствует модуль и для автоматического анализа спектров. В программу загружается экспериментальный спектр, задается число автоматически определяемых линий в порядке убывания их пиковых интенсивностей. Далее производится идентификация по совпадению с модельным спектром в пределах ограничивающего критерия и ошибки калибровки по длинам волн. К сожалению, детально алгоритм идентификации не описан авторами, но скорее всего он производится по совпадению с заданной точностью интенсивности ($\sim 70\%$) и положения (~ 0.3 нм) линии в экспериментальном и теоретическом спектре. Данная программа позволяет идентифицировать не более 10 линий, что исключает возможность ее использования при анализе проб, содержащих переходные элементы, прежде всего железо, являющееся основой сталей и содержащееся практически во всех природных пробах.

В работе [103] для создания бюджетного ЛИЭС спектрометра предложено использовать бытовую видеокамеру с КМОП-матрицей и микрочиповый лазер с диодной накачкой,

недорогой по сравнению с классическими Nd:YAG лазерами с ламповой накачкой, обычно применяющимися в ЛИЭС. В данном ЛИЭС спектрометре также был предложен алгоритм идентификации элементов, присутствующих в пробе, основанный на использовании специальной метрики, оценивающей схожесть массива двоичных данных (BLOB), по существу представляющего участок цифровой фотографии со спектром, с теоретическим изображением, построенным на основе базы NIST. Метрика схожести представляла скалярное произведение массива с координатами (x_0, y_0) и соответствующего участка $\delta(x_0+s, y_0+s)$ модельного спектра, нормированного на $g(s, t) = \alpha_k e^{-\left(\frac{s^2}{2\sigma_s^2} + \frac{t^2}{2\sigma_t^2}\right)k}$, где α_k – квантовая эффективность детектора в точке k :

$$\text{метрика схожести} = \sum_{s=-w_s}^{w_s} \sum_{t=-w_t}^{w_t} g(s, t) \delta(x_0+s, y_0+s). \quad (76)$$

Необходимо отметить, что система была настроена на идентификацию компонентов, когда быстрый качественный анализ пробы является более важной задачей. Сама идентификация проводилась в реальном времени непосредственно в программируемой камере. Удавалось идентифицировать чистые вещества, но для многоэлементных образцов данный подход, несмотря на то, что его сочетали с различными методиками дискриминационного анализа, оказался не применим.

Еще один алгоритм для идентификации спектров с абстрагированием от физической сущности спектральной информации был разработан на основе ранжирования важности информации при текстовом поиске [104]. В этом случае элемент считали «документом», пики – «словами», а исследуемый образец – «запросом». Авторы рассчитывали метрику, называемую «весом», которая прямо пропорциональна интенсивности пика и обратно пропорциональна количеству пиков в непосредственной близости от него. Такой способ расчета «веса» для автоматической идентификации спектров не кажется достаточно обоснованным, поскольку в случае элементов с богатым спектром «вес» линий уменьшается. По-видимому, именно это приводит к тому, что часто не удается идентифицировать элементы – компоненты основы сталей, такие, как марганец и никель. Только при ограничении элементов-кандидатов до двенадцати наиболее распространенных и введении усовершенствованной метрики [105], учитывающей удаленность наблюдаемого пика от близлежащей спектральной линии из базы данных, удалось корректно распознать все элементы в синтетических спектрах.

Рациональным представляется подход, предложенный Майлзом и Кортесом [106], когда метрика МС, на основании которой производится отнесение линий в спектре почв, связана с распространенностью элемента в земной коре $C_{natural}$ и близостью наблюдаемого пика (длина

волны в максимуме $\lambda_{measured}$) к спектральной линии из базы данных $\lambda_{theoretical}$:

$$MC = \frac{C_{natural}}{|\lambda_{measured} - \lambda_{theoretical}|}. \quad (77)$$

Автоматически идентифицировали линию, если ее метрика была по крайней мере в три раза больше, чем у других вероятных кандидатов.

Недостаток описанного подхода заключается в том, что интенсивность линии считается пропорциональной только концентрации элемента в пробе, и не учитывается зависимость от температуры и электронной плотности лазерной плазмы, а также вероятности перехода. В то же время известно, что параметры плазмы, используемой в аналитических измерениях, варьируются в широком диапазоне (температура от 3 000 до 20 000 К, электронная плотность от 10^{16} до 10^{18}), что дополнительно осложняет задачу по корректному отнесению линий даже в случае однокомпонентной пробы. Недавно (в конце 2015 г.) в веб-интерфейсе базы данных NIST [94] была реализована возможность генерации синтетических спектров для многокомпонентных проб при заданных значениях температуры и электронной плотности. Можно провести визуальное сравнение синтетических линейчатых (свернутых дельта-функцией) спектров с экспериментальным, оценить условия возбуждения и провести идентификацию на основе наблюдаемых в модельном спектре линий с учетом их интенсивности. Однако это не исключает возможность некорректной интерпретации экспериментальных данных, так как не учитывается спектральное разрешение аппаратуры, уширение линий за счет эффекта Штарка, а также самопоглощение. Также проблему вызывает отсутствие данных о вероятности перехода многих линий (или высокие ошибки в данных), либо линия может быть не соотнесена вовсе (отсутствуют данные об энергетических уровнях, вовлеченных в переход), в результате чего в синтетических спектрах эти линии отсутствуют или их интенсивность сильно отличается от экспериментально наблюдаемой. Расширение подобного подхода для интерпретации спектров многокомпонентных природных объектов было выполнено Р. Фантони с коллегами [107]. В специально разработанном приложении в среде LabVIEW на первом этапе проводилось полуавтоматическое распознавание небольшого количества линий основных компонентов, достаточного для расчета температуры плазмы. Затем получали синтетические спектры для многих элементов для данной температуры и предполагаемой инструментальной ширины линий, которые сопоставляли с экспериментальными данными.

Как уже упоминалось выше, электронная плотность в лазерной плазме также сильно меняется, причем ее величина является относительно высокой (10^{16} – 10^{18} см⁻³). Поэтому на форму контуров и положение эмиссионных линий зачастую оказывает сильное влияние эффект

Штарка, что может привести к неправильному отнесению линий [108]. В работе подчеркивается, что в настоящее время нет коммерчески доступного программного обеспечения для автоматического отнесения линий, учитывающего эффект Штарка. Авторы рекомендуют выбирать поздние времена наблюдения плазмы (что, однако, снижает чувствительность) и разрабатывать алгоритмы для распознавания спектров, принимающие во внимание эффект Штарка.

Альтернативный подход для учета особенностей источника излучения в ЛИЭС заключается в создании спектральной базы данных на основе измерений лазерно-индуцированной плазмы. Такая схема для автоматической обработки спектров реализована в программном обеспечении производителем приборов ЛИЭС Applied Spectra, которое использовалось в работе [109]. Под руководством Меликечи [110] была создана база данных спектров, полученных при испарении 40 индивидуальных веществ. На примере серы, селена и йода было показано, что относительные интенсивности переходов из базы NIST [94] значительно отличаются от наблюдаемых в спектрах лазерной плазмы. Использование этих данных позволило провести отнесение линий в спектрах этанола и железа с высокой степенью достоверности. Недостатком использования спектров, полученных при испарении простых веществ, является то, что чистые вещества отличаются по теплофизическим характеристикам от реальных сложных веществ, что влияет на процессы испарения вещества и параметры лазерной плазмы. Следовательно, соотношение интенсивностей изменяется, и подход с использованием спектров чистых веществ будет приводить к ошибкам при идентификации линий.

Использование водных растворов солей при построении спектральной базы для ЛИЭС при анализе вод выглядит более обоснованно, так как параметры плазмы близки для раствора индивидуальной соли и для смеси при достаточно высокой концентрации ионов [>100 мг/л, 111] (при более низких концентрациях будет наблюдаться сильная зависимость электронной плотности плазмы от концентрации элемента). Так, в работе [101] были достигнуты минимальные расхождения положений линий (не более 15 пм) по данными базы NIST и экспериментально наблюдаемыми величинами в спектрах лазерной плазмы для 46 элементов. В работе [112], посвященной определению Sm, Eu и Gd в сточных водах, для отнесения линий редкоземельных элементов также использовались спектры растворов индивидуальных веществ совместно с данными спектральных таблиц. Это позволило не только корректно идентифицировать спектральные линии, но и выбрать диапазоны длины волн для проведения количественного анализа с минимальными спектральными помехами.

2.4 Хемометрические способы обработки многомерных данных

При построении градуировочных моделей¹ по спектральным данным в ЛИЭС мы зачастую сталкиваемся с ситуацией, когда аналитический сигнал присутствует и измерен для различных длин волн (в других методах вместо длин волн могут быть частоты, времена, массы и др., в общем случае – каналы [16]) с применением матричных детекторов (ПЗС или КМОП матрицы, ПЗС линейки). При этом можно пойти двумя путями для построения регрессии: использовать сигнал только на 1 длине волны (одномерная или однофакторная [16] градуировка), либо на нескольких в некотором диапазоне (многомерная). Первый подход применим тогда, когда на выбранной длине волны присутствует сигнал только анализируемого компонента, либо, если присутствуют мешающие сигналы, концентрация мешающих компонентов должны быть одинаковы во всех образцах. В этом случае для построения модели, предполагающей наличие свободного члена, потребуется минимум 2 градуировочных образца, а если свободный член равен 0 (отсутствуют мешающие влияния и систематические отклонения прибора), то 1. Если на длине волны аналитической линии перекрываются сигналы 2 компонентов, содержание которых варьируется, то для построения регрессии с отсутствием свободного члена потребуется уже минимум 2 градуировочных образца, и измерить для них сигналы необходимо на 2 длинах волн (метод Фирордта [16, с. 243]). При этом стоит отметить, что длины волн необходимо подобрать так, чтобы попарная корреляция между коэффициентами чувствительности для 2 компонентов $\mathbf{s}_1\{s_{11}(\lambda_1); s_{12}(\lambda_1)\}$ и $\mathbf{s}_2\{s_{21}(\lambda_2); s_{22}(\lambda_2)\}$ была минимальной. В идеальном случае они должны быть ортогональны, то есть, иными словами, скалярное произведение нормированных на свою длину векторов $\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 = 0$. В худшем случае, если $\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 = 1$, будет невозможно решить систему линейных уравнений

$$\begin{cases} x_1 = c_1 s_{11} + c_2 s_{12} \\ x_2 = c_1 s_{21} + c_2 s_{22} \end{cases} \quad (78)$$

и найти концентрации неизвестного образца c_1 и c_2 , так как уравнения будут повторять друг друга.

На практике в измеренных сигналах всегда присутствует неопределенность, вызванная систематическими и случайными погрешностями [113]. Поэтому для наиболее точной оценки коэффициентов чувствительности (регрессионных коэффициентов) всегда используют несколько (m) градуировочных образцов (обучающий набор [16]), и их число превышает число определяемых компонентов p , а сигнал может измеряться на многих длинах волн (n). В этом

¹ *Примеч.* В этом разделе рассматриваются линейные модели в предположении аддитивности сигналов различных компонентов

случае мы имеем переопределенную систему линейных уравнений, которая легко может быть представлена в матричном виде [114, гл. 2]:

$$\mathbf{X}_c = \mathbf{C}_c \mathbf{S} + \mathbf{E}_c, \quad (79)$$

где \mathbf{X}_c – матрица сигналов (исходных данных) размером $m \times n$, \mathbf{C}_c – матрица концентраций ($m \times p$), \mathbf{S} – матрица регрессионных коэффициентов (спектров чистых компонентов, $p \times n$), а \mathbf{E}_c – матрица остатков ($m \times n$), подстрочный символ “с” обозначает, что это данные для градуировочного набора. Отметим, что обязательно выполнение условий $m \geq p$, $n \geq p$, иначе система окажется неопределенной и будет иметь бесконечное множество решений. Предполагая, что остатки некоррелированы между собой и имеют распределение $e_{ij} \sim N(0; \sigma^2)$, для решения системы (79) можно применить метод наименьших квадратов (МНК) и найти \mathbf{S} :

$$\mathbf{S} = (\mathbf{C}_c^T \mathbf{C}_c)^{-1} \mathbf{C}_c^T \mathbf{X}_c. \quad (80)$$

Очевидно, что для получения правильного решения необходимо избегать коррелированности концентраций компонентов в обучающем наборе. Таким образом, мы решаем прямую регрессионную задачу – определение регрессионных коэффициентов по измеренным сигналам. Для решения обратной регрессионной задачи – определения концентраций по сигналам неизвестных образцов \mathbf{X}_u ($k \times n$) и найденным регрессионным коэффициентам \mathbf{S} – необходимо решить систему уравнений, аналогичную (79), относительно \mathbf{C} ($k \times p$) для набора неизвестных образцов:

$$\mathbf{C}_u = \mathbf{X}_u \mathbf{S}^T (\mathbf{S} \mathbf{S}^T)^{-1}. \quad (81)$$

Очевидно, что чем выше степень корреляции данных в матрице \mathbf{S} , тем ближе определитель матрицы $\mathbf{S} \mathbf{S}^T$ к 0, возникают погрешности при ее обращении и правильность определения \mathbf{C}_u снижается. Такой способ нахождения \mathbf{C}_u принято называть прямой градуировкой. С другой стороны, можно обойтись без непосредственного нахождения матрицы \mathbf{S} . Из (79) и (81) следует, что

$$\mathbf{S}^T (\mathbf{S} \mathbf{S}^T)^{-1} = (\mathbf{X}_c^T \mathbf{X}_c)^{-1} \mathbf{X}_c^T \mathbf{C}_c, \quad (82)$$

$$\mathbf{C}_u = \mathbf{X}_u (\mathbf{X}_c^T \mathbf{X}_c)^{-1} \mathbf{X}_c^T \mathbf{C}_c. \quad (83)$$

Такой подход для нахождения \mathbf{C}_u принято называть обратной градуировкой. В данном случае возникает проблема обращения матрицы $\mathbf{X}_c^T \mathbf{X}_c$, связанная с присутствием корреляций данных в \mathbf{X}_c (в литературе это также называют *мультиколлинеарностью* данных [16]). Она может быть вызвана одновременным влиянием концентраций в обучающем наборе и сигналов чистых компонентов на разных длинах волн и зависит от их выбора. Очевидно, что в случае большого

числа экспериментальных данных оптимальный выбор затруднен.

Чтобы уйти от проблемы влияния частичной коррелированности данных (в случае полной корреляции решение в принципе невозможно) на результаты предсказания концентраций, используют представление данных для образцов (матрицы \mathbf{X}) в новом базисе (пространстве) *главных компонент* (ГК) [16]:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}_a \mathbf{P}_a^T + \mathbf{E}, \quad (84)$$

где $\tilde{\mathbf{X}}$ – матрица центрированных исходных данных \mathbf{X} (центрирование проводится, так как разложение не предполагает наличие свободного члена в модели), \mathbf{P}_a^T – матрица *нагрузок* ($a \times n$, ее строки – *вектора нагрузок* \mathbf{p}_j^T), \mathbf{T}_a – матрица *счетов* ($m \times a$, матрица новых, формальных (или скрытых) переменных, ее столбцы – *вектора счетов* \mathbf{t}_j), а \mathbf{E} – матрица остатков. В зарубежной литературе метод называется *PCA – principal component analysis*. Преимущество такого разложения в том, что вектора \mathbf{p}_j^T ортонормированы, а \mathbf{t}_j – ортогональны, и мы избавляемся от частичной корреляции в данных. Для вычисления векторов нагрузок и счетов можно использовать различные алгоритмы (NIPALS [115], SVD [116]), разложение на ГК не единственно [16]. С математической точки зрения векторы нагрузок представляют собой собственные векторы ковариационной матрицы $\tilde{\mathbf{X}}^T \tilde{\mathbf{X}}$ [117, гл. 6]. Недостаток использования разложения на ГК в регрессионном анализе заключается в том, что при использовании максимально возможного числа компонент $a = m - 1$ (число отличных от 0 векторов счетов всегда меньше m на 1 в силу особенностей разложения) произведение матрицы счетов на матрицу нагрузок полностью описывает вариацию в исходных данных, включая экспериментальные шумы. В литературе такую ситуацию называют переопределением модели [118]. Таким образом, при случайных отклонениях сигнала, мы с использованием предварительно определенного при обучении модели набора векторов нагрузок получим счета для независимых измерений, сильно отличающиеся от счетов при обучении для тех же самых образцов. Следовательно, результаты предсказания концентраций в дальнейшем окажутся далекими от реальности. Поэтому число ГК a , участвующих в разложении, необходимо тщательно выбирать, чтобы отделить полезные данные от шума [119]. Для этого существует ряд известных подходов:

- оценка объясненной дисперсии остатков при обучении (ERVC [16]) и при проверке (ERVP) с помощью независимого набора образцов или кросс-валидации;
- расчет длин векторов счетов для различных нагрузок и оценка вклада каждого вектора в сумму длин:

$$w_a = \frac{|\mathbf{t}_a|}{\sum_{j=1}^{m-1} |\mathbf{t}_j|} \quad (85)$$

- визуальная оценка графиков нагрузок – исключаются нагрузки, в которых не наблюдается каких-либо особенностей, связанных с сигналом;
- проверка предсказательной способности модели – расчет и анализ поведения среднеквадратичной ошибки предсказания при проверке или кросс-валидации (RMSEP или RMSECV [16]) с ростом числа h включенных в разложение ГК:

$$RMSEP(h) = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (c_i(h) - \hat{c}_i)^2}, \quad (86)$$

где $c_i(h)$ и \hat{c}_i – предсказанное (для числа ГК h) и паспортное значение концентрации для образца i , соответственно.

В первых двух подходах задаются пороговые значения (обычно 5 %), при достижении которых новые компоненты уже не включаются в модель. В последнем подходе возможно осуществить сравнение ошибок (по сути, дисперсий) для разного числа ГК (h) с минимальным достигаемым значением (при числе ГК h^*) и оценить, значимо ли различие между ними с заданной вероятностью [118]. Для этого можно применить критерий Фишера, и выбирать минимальное число h ГК согласно условию:

$$\frac{RMSEP(h)}{RMSEP(h^*)} < F_{\alpha, m, m}, \quad (87)$$

где $F_{\alpha, m, m}$ - квантиль распределения Фишера для уровня значимости α и числа степеней свободы m, m (число проверочных образцов). Число a называют эффективным (химическим) рангом матрицы \mathbf{X} [119], оно не должно сильно превышать ожидаемое число химических компонентов в образце, сигнал которых проявляется в выбранном диапазоне длин волн.

В количественном анализе с использованием многомерных данных наиболее распространен на данный момент *метод проекций на латентных структурах* [16] (*PLS – projection on latent structures*), в котором декомпозиции подвергаются как матрица $\tilde{\mathbf{X}}$, так и центрированная матрица концентраций $\tilde{\mathbf{C}}$:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}_a \mathbf{P}_a^T + \mathbf{E}, \quad \mathbf{C} = \mathbf{U}_a \mathbf{Q}_a^T + \mathbf{F}. \quad (88)$$

При таком разложении исходных спектральных данных учитывается вариация в концентрациях, проекции для $\tilde{\mathbf{X}}$ и $\tilde{\mathbf{C}}$ строятся согласованно. Если число компонент $p > 1$, то возможно 2 варианта алгоритма – *PLS1* и *PLS2*. В первом случае используется свое проекционное подпространство для каждого компонента, во втором – одно и то же для всех. В целом, методы *PCA* (*PCR*, если строится регрессия) и *PLS* (*PLSR*) приводят к схожим результатам [120], *PLSR* дает небольшое преимущество, если случайным образом изменяется

линейная базовая линия в исходных данных.

Так как матрица счетов \mathbf{T}_a имеет значительно меньшую размерность по сравнению с исходными данными (обычно $a \ll n$), то новые скрытые переменные (координаты образцов в пространстве ГК) часто используют в задачах классификации объектов. Метод *PCA* часто применяется к данным в ЛИЭС для визуализации и демонстрации возможности разделения объектов на группы (например, при классификации морских солей [121], почв [126]. В этом случае строят график счетов (чаще всего счета для первой ГК против счетов для второй), и пытаются выделить на нем группы точек (областей), соответствующих образцам с определенным признаком. Иногда для проведения границ областей используют специальные алгоритмы – в таком случае можно говорить о *PCA* классификации [124]. Но наиболее распространен при решении подобных задач метод *PLS* дискриминации (*PLS-DA*) [127, 121, 125, 126, 129]. В этом алгоритме используют *PLS2* разложение с последующим построением регрессии между матрицей сигналов и фиктивных откликов (матрица, в которой столбцы соответствуют номеру класса объекта, и ячейка заполняется 1, если объект в строке принадлежит к этому классу, и 0 в противном случае [16]). При этом обычно данные регистрируют в широком спектральном диапазоне (вплоть до 200 – 960 нм [126]) с невысоким разрешением (0.1 – 0.3 нм), и различия в элементном составе позволяют различить образцы как по типу минерала, так и по их географическому происхождению внутри определенного типа. Подробно объекты, методы и достигнутые при классификации результаты рассмотрены в обзоре [25].

При количественном анализе необходимо осуществить не только разложение исходных данных, но и решить обратную аналитическую задачу, то есть построить регрессию на главных компонентах (*PCR*) или на скрытых структурах (*PLSR*). Например, в МГК регрессии концентрации компонентов в неизвестной смеси могут быть найдены из решения системы матричных уравнений:

$$\begin{cases} \mathbf{X}_c = \mathbf{T}_c \mathbf{P}^T = \mathbf{C}_c \mathbf{S} \\ \mathbf{X}_t = \mathbf{T}_t \mathbf{P}^T = \mathbf{C}_t \mathbf{S} \end{cases} \quad (89)$$

где \mathbf{T}_c и \mathbf{T}_t – матрицы счетов для градуировочного и неизвестного (или проверочного) набора данных. Заметим, что сигналы неизвестных образцов и их концентрации центрируются относительно того же начала координат, что и градуировочные данные, т.е.:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_t &= \mathbf{X}_t - \mathbf{i}_t \text{mean}(\mathbf{X}_c) \\ \mathbf{C}_t &= \mathbf{C}_t - \mathbf{i}_t \text{mean}(\mathbf{C}_c) \end{aligned} \quad (90)$$

где \mathbf{i}_t – единичный вектор-столбец с числом элементов, равным числу неизвестных образцов, а

$\text{mean}(\mathbf{X}_c)$ и $\text{mean}(\mathbf{C}_c)$ – векторы-строки, составленные из средних значений по столбцам матриц \mathbf{X}_c и \mathbf{C}_c , соответственно. Из первого уравнения системы (89) выражаем \mathbf{P}^T :

$$\mathbf{P}^T = (\mathbf{T}_c^T \mathbf{T}_c)^{-1} \mathbf{T}_c^T \mathbf{C}_c \mathbf{S} \quad (91)$$

Подставляя во второе уравнение \mathbf{P}^T , получим:

$$\mathbf{C}_t = \mathbf{T}_t (\mathbf{T}_c^T \mathbf{T}_c)^{-1} \mathbf{T}_c^T \mathbf{C}_c \quad (92)$$

Выражение аналогично результату, полученному в случае обратной классической градуировки (83), но с заменой исходных данных \mathbf{X} на счета \mathbf{T} и центрированием матриц \mathbf{C} . Окончательно, с учетом последнего, искомые неизвестные концентрации равны:

$$\mathbf{C}_t = \mathbf{T}_t (\mathbf{T}_c^T \mathbf{T}_c)^{-1} \mathbf{T}_c^T \mathbf{C}_c + \mathbf{i}_t \text{mean}(\mathbf{C}_c) \quad (93)$$

Матрицы счетов легко находятся домножением справа обеих частей уравнений (89) на матрицу нагрузок \mathbf{P} , используя свойство ортонормированности последних:

$$\mathbf{P}^T \mathbf{P} = \mathbf{I} \Rightarrow \begin{cases} \mathbf{T}_c = \mathbf{X}_c \mathbf{P} \\ \mathbf{T}_t = \mathbf{X}_t \mathbf{P} \end{cases} \quad (94)$$

где \mathbf{I} – единичная матрица $m \times m$. Выражения (94) соответствуют определению счетов – проекции центрированных исходных данных в новое пространство главных компонент. Решая системы матричных уравнений, можно решить обратную регрессионную задачу и при других разложениях матриц исходных данных.

Использование многомерных градуировок при количественном анализе сталей будет рассмотрено в следующем разделе (2.5). В данной части мы приводим общие примеры их использования в ЛИЭС при анализе различных объектов.

Д. Дэс с коллегами [123] проводили количественный анализ железных и никелевых руд из Австралии и Западной Африки с использованием *PCR*. Входные спектральные диапазоны были относительно узкими – 24-50 нм, спектры нормировались на суммарную интенсивность в диапазоне. Авторы не проводили кросс-валидацию и не использовали проверочных наборов образцов, ограничившись лишь построением градуировочных моделей для разного числа главных компонент от 3 вплоть до 10. Относительные ошибки предсказания калибровочных моделей для основных компонентов железных руд составили 4.8 % для железа, 2.2 % для алюминия и 3.7 % для кремния. Для некоторых компонентов, например, для марганца и фосфора не удалось получить хороших аналитических результатов. При этом для никелевых руд, в которых содержание железа меньше в 2 раза, а фосфора на порядок выше (>0.1 вес.%), чем в железных рудах, относительная ошибка калибровочной модели для фосфора составила

5.5 %. Можно сказать, что применение *PCR* позволяет экспрессно провести определение основных компонентов руд с минимальной предобработкой спектральных данных.

П. Ярошук с коллегами [130] использовали *PLS* регрессию для предсказания потерь при прокаливании железных руд (0.2-11 вес.%) по спектральным данным. Измерения проводились на воздухе в диапазоне 385-855 нм с использованием эшелле спектрометра (разрешение ~0.08 нм, 11000 каналов – длин волн). Отдельно рассматривали порошки руд, спрессованные в таблетки, и материалы в природном виде без пробоподготовки. Для построения калибровочной модели и ее проверки использовали 2 независимых набора образцов (~60 штук в каждом). На основании минимума ошибки предсказания при кросс-валидации с удалением 10 образцов из градуировочного набора и превышения объясненной дисперсией остатков при обучении (ERVC) значения 95 % было выбрано 12 компонент для регрессионной модели. Помимо использования “сырых” данных, использовали несколько вариантов их предобработки: вычет фона детектора, вычет фона по алгоритму, предложенному И. Горнушкиным [131], нормирование на сумму интенсивностей в спектре или на его стандартное отклонение. Нормирование привело к существенному улучшению правильности и позволило снизить среднеквадратичную ошибку предсказания до 1.1 вес.% как для таблеток, так и для исходных образцов руды.

Применение *PLSI* регрессии позволило определить содержание основных компонентов филлосиликатов и магматических пород Si, Al, Ti, Fe, Mg, Mn, Ca, K, Na, P со средней ошибкой предсказания 7, 4, 38, 15, 14, 70, 11, 35, 48 и 38 %, соответственно в условиях марсианской атмосферы в лаборатории на Земле [132]. Данные по относительным ошибкам не приводятся в оригинальной статье и получены нами как отношение среднеквадратичной ошибки предсказания концентраций проверочного набора к среднему значению концентрации по всем 117 образцам. В другой работе учеными из ChemCam Team были представлены алгоритм подготовки данных и предполетная градуировка прибора для марсохода на примере 69 стандартных образцов горных пород (карбонатов, сульфатов, филлосиликатов и др.) [133]. Оценки относительных ошибок предсказания *PLS* регрессии результатов по элементам: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, также рассчитанные нами, составляют 17, 81, 38, 65, 14, 49, 48, 43 и 57 %, соответственно. Такие высокие значения ошибок могут быть связаны с включением всех образцов в единую калибровочную модель, без учета матричных влияний различных пород. В работе [134] продемонстрированы первые полуколичественные оценки содержания микрокомпонентов (Rb, Li, Sr, Ba) в 6 образцах на поверхности Марса при помощи установленного на марсоходе ЛИЭС прибора ChemCam. Для определения содержания использовали как *PLS* регрессию, так и одномерные градуировки по интегральным интенсивностям аналитических линий. Хотя погрешности велики, в целом сходимость между

двумя методиками была достигнута. Было определено содержание Li на уровне 0.001-0.006 вес.%, Ba – 0.1 вес.%, Rb – 0.01 вес.%, Sr – 0.1 вес.%.

В работе [124] предложен подход к снижению влияния матричных помех и повышению правильности анализа с помощью разделения образцов на группы и построения отдельных градуировок внутри каждой из них. Было проанализировано 27 порошковых проб медной руды ($c(\text{Cu}) = 0.06 - 0.79$ вес.%), приклеиваемых на поверхность липкой ленты. После удаления выбросов спектры нормировали на интегральную интенсивность и усредняли. Было показано, что одномерная градуировка по линии меди 521.8 нм без предварительного разделения образцов на группы не может использоваться для аналитических задач ($R^2 \sim 0.23$ и 0.5 для разных ЛИЭС систем). При разделении образцов на группы в соответствии с типом горной породы (андезит, диорит, монзонит), определенной опытными геологами, градуировки улучшаются ($R^2 \sim 0.57-0.87$), но правильность все равно остается невысокой, наблюдаются сильные отклонения для некоторых образцов. Многомерные градуировочные модели для всего набора образцов с использованием в качестве входных данных интенсивностей 15 линий основы пробы (Al, Si, Na, Ca) и 4 линий меди, среди которых присутствовали резонансные линии Cu I 324.75 нм и Cu I 327.39 нм, которые подвержены самопоглощению исходя из наших [135] измерений для почв при $c(\text{Cu}) > 0.008$ масс.%. Результаты кросс-валидации с удалением одного образца по *PCR* и *PLSR* с 3-5 главными компонентами демонстрируют улучшение предсказательной способности ($R^2 \sim 0.79$), но правильность все равно низкая. При разделении образцов на классы на основании химического состава матрицы в пространстве (ГК1-ГК2) и кластеризации данных с помощью алгоритма Гаусса оказалось, что некоторые образцы были ошибочно отнесены геологами к конкретному типу. Было продемонстрировано разделение образцов филлитовой и калийной групп. Внутри последней группы также провели разделение на подгруппы и построили градуировки внутри них: правильность предсказания $c(\text{Cu})$ в образцах калийной группы существенно улучшилась ($R^2=0.95$).

2.5 Количественный анализ сталей методом ЛИЭС

Излучение лазерной плазмы содержит информацию об элементах, входящих в состав материала, поскольку каждый элемент имеет набор характеристичных эмиссионных линий, а также об их количестве в образце. Как правило, интенсивность линии (и наблюдаемого сигнала) считают пропорциональной содержанию компонента в пробе (см. формулу (60)), объемная концентрация частиц в плазме n^Z пропорциональна мольной концентрации элемента в пробе, которая, в свою очередь, пропорциональна его массовой доле при полной атомизации пробы и отсутствии химических реакций в плазме). Поскольку испаренная масса, степень атомизации, условия возбуждения в плазме зависят от модовой структуры пучка, мощности лазерного импульса и условий окружающей среды, которые подвержены случайным флуктуациям, наблюдаемый аналитический сигнал может варьироваться от импульса к импульсу. Также протекание вышеперечисленных процессов зависит от физико-химических свойств пробы (т. н. «матричный эффект»). Кроме этого, сигнал детектора с усилителем яркости варьируется при флуктуациях коэффициента усиления. Для коррекции мешающих влияний в ЛИЭС, как и в других спектральных методах, используется внутренний стандарт [136]. При этом обычно выбирают линию элемента, содержание которого мало варьируется для всех градуировочных и неизвестных образцов (например, железо в случае низколегированных сталей), и в качестве нормированного аналитического сигнала используют отношение интенсивностей аналитической линии I_a к интенсивности линии внутреннего стандарта I_r :

$$\frac{I_a}{I_r} = \frac{A_a n_a^{(z_a)} g_a Z_a^{(z_a)}(T)}{A_r n_r^{(z_r)} g_r Z_r^{(z_r)}(T)} e^{-\frac{E_a - E_r}{T}}. \quad (95)$$

Так как это отношение зависит от температуры плазмы, которая может изменяться от импульса к импульсу и от образца к образцу, необходимо, согласно термодинамическому критерию [52], подбирать линии с близкими значениями энергий верхнего уровня для линий аналита (E_a) и внутреннего стандарта (E_r). Однако в работе [52] было показано, что хороших аналитических результатов можно достигнуть и в том случае, когда близость энергий уровней не достигается, но наблюдается высокая корреляция между интенсивностью аналитической линии и линии внутреннего стандарта в спектрах, полученных при разных экспериментальных условиях (выполняется т. н. «корреляционный критерий»). В целом, использование внутреннего стандарта повышает как воспроизводимость, так и правильность измерений. Возможны варианты построения градуировок с использованием в качестве внутреннего стандарта компонента, содержание которого варьируется в образцах. Тогда строится зависимость отношения интенсивностей от отношения концентраций, но при этом для проведения анализа

необходимо знать содержание компонента-внутреннего стандарта в неизвестном образце.

Одной из лучших (по мнению автора настоящей диссертации) методологических работ по количественному анализу низколегированных сталей с помощью ЛИЭС в лабораторных условиях с использованием многоканального (матричного) детектора на основе ПЗС усилителем яркости (“ОМА IV”, США), в которой подробно изучено влияние экспериментальных параметров на соотношения сигнал/фон и на воспроизводимость измерений является работа К. Арагона с сотр. [137] 1999 г. Авторы сосредоточились на анализе сталей при атмосферном давлении в атмосфере аргона. Для этого сверху на образец помещался специальный резервуар в виде открытого сверху цилиндра с небольшими отверстиями на дне (для доступа лазерного пучка к поверхности образца) и сбоку (для продувки аргоном). Излучение плазмы собирали сверху цилиндра линзой на торец кварцевого оптоволокна и заводили на щель спектрографа ($\Delta\lambda \sim 0.05$ нм при $\lambda = 200$ нм), который продувался азотом для исключения поглощения излучения в УФ области кислородом полосами Шумана-Рунге [138]. Это позволило проводить измерения в диапазоне от 180 нм. Для испарения использовали основную гармонику Nd:YAG лазера (1064 нм). Авторы отмечают, что проблемы при количественном анализе в приведенных условиях связаны с:

- (1) высокой электронной плотностью в плазме и, как следствие, высоким уровнем непрерывного фона, обусловленного тормозным излучением электронов и сильным уширением линий из-за эффекта Штарка;
- (2) сильным самопоглощением линий из-за высокой плотности излучающих частиц;
- (3) эффектом экранирования (поглощения) лазерного излучения плазмой, что снижает эффективность испарения материала мишени, интенсивность линий и воспроизводимость.

Преимущество использования атмосферы аргона заключается в общем увеличении интенсивностей линий по сравнению с анализом на воздухе (меньше потери энергии в факеле плазмы за счет столкновений с молекулами окружающего газа; отсутствие химических реакций с O_2 и N_2 ; отсутствие постороннего сигнала углерода за счет присутствия CO_2 в воздухе). Для снижения электронной плотности можно либо проводить эксперимент при пониженном внешнем давлении (несколько мм. рт. ст.), либо проводить временную селекцию излучения. Авторы использовали последний подход. Поскольку параметры выбранных аналитических линий различались, выбрать одинаковые временные параметры (задержку и строб) регистрации, которые были бы оптимальными при определении всех элементов, не представлялось возможным. Чтобы обеспечить достаточную интенсивность и воспроизводимость сигнала и избавиться от интенсивного фона, авторы предложили регистрировать излучение с некоторой задержкой в широком временном интервале (2 – 15 мкс),

в течение которого излучают все аналитические линии, но в разное время. В качестве сигнала использовали интегральные интенсивности, полученные аппроксимацией изолированных линий контуром Фойгта или с помощью деконволюции в случае перекрывающихся линий. При варьировании размера лазерного пятна на поверхности образца с помощью дефокусировки излучения (перемещения фокуса под поверхность) при постоянной энергии излучения в импульсе $E_{имп} = 100$ мДж/имп было показано, что максимальная интенсивность линий достигается при определенном оптимальном значении плотности мощности ~ 50 ГВт/см² и $d \sim 240$ мкм, рассчитанном в предположении Гауссова пучка (Рисунок 10а).

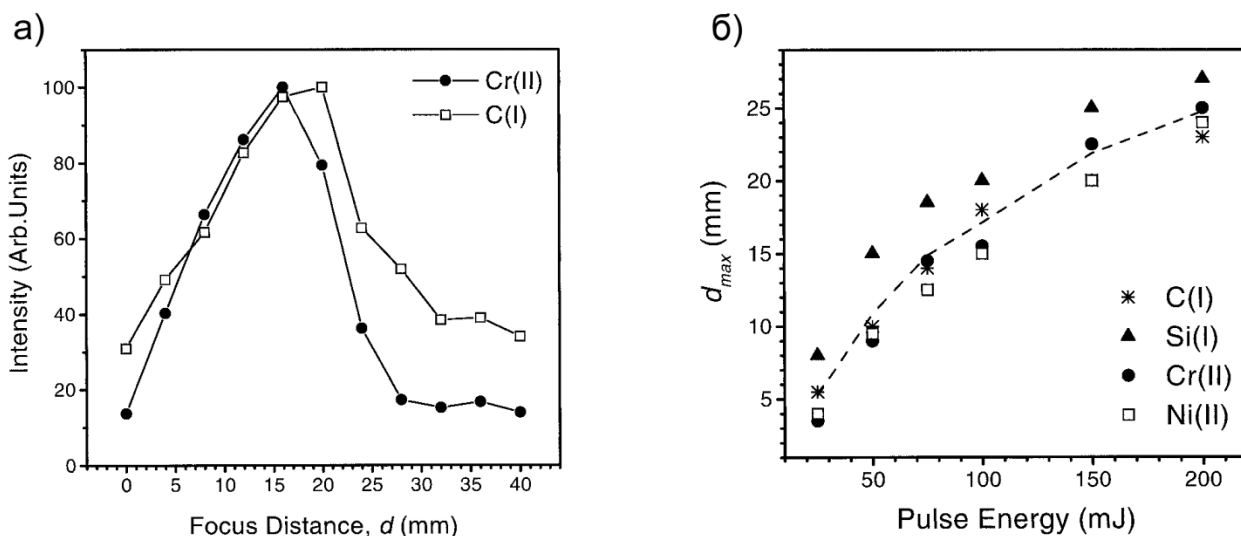


Рисунок 10. а) Зависимость интенсивности линий Cr II 267.72 нм и C I 193.09 нм от положения фокуса лазерного пучка под поверхностью образца. б) Изменение оптимального значения положения фокуса при различной энергии в лазерном импульсе [137].

На рисунке 10б показано изменение оптимального положения фокуса под поверхностью образца для различных значений $E_{имп}$ (схожее поведение наблюдается для всех элементов). Таким образом, достичь увеличения интенсивности линий простым увеличением $E_{имп}$ нельзя, необходимо находить баланс между энергией в импульсе и диаметром пятна, подбирать оптимальную плотность мощности. Было определено, что при “острой” фокусировке пучка измерения имеют очень низкую воспроизводимость, но далее при дефокусировке величина RSD , % сигнала от одиночного лазерного импульса снижается и перестает изменяться с определенного значения положения фокуса под поверхностью (Рисунок 11а). Увеличивая число импульсов для усреднения сигнала и при нормировании на внутренний стандарт возможно достичь воспроизводимости ~ 1 % (Рисунок 11б, RSD для 10 измерений в 10 разных точках образца при разном числе импульсов для расчета среднего). Также отмечается, что при нормировке сигнала ионной линии на атомную или наоборот даже при близкой энергии верхних энергетических уровней линий RSD увеличивается в 2–3 раза по сравнению с нормированием на линии частиц с такой же степенью ионизации, как и аналит.

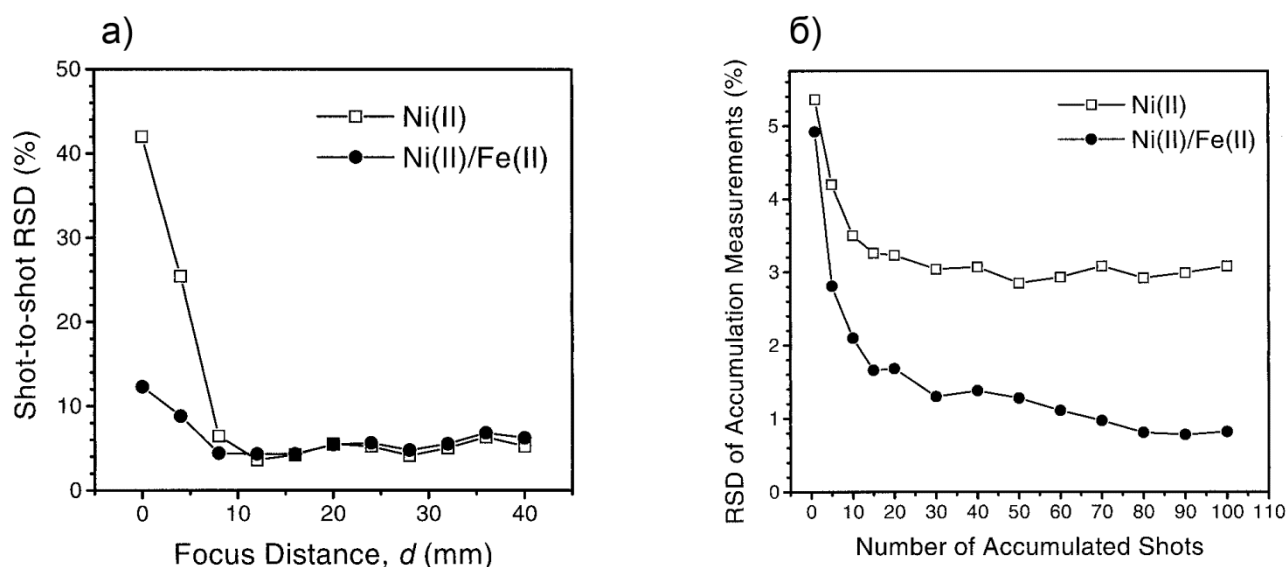


Рисунок 11. а) Изменение RSD , % ($n = 25$, 1 точка образца) соответствующих сигналов (в легенде) при дефокусировке лазерного пучка на поверхности образца. б) Снижение RSD , % с ростом числа усредненных импульсов ($n = 1-100$, измерения в 10 точках образца) [137].

В ряде случаев дефокусировка лазерного пучка приводит к менее плотной плазме, что в ряде случаев позволяло избавиться от самопоглощения. Но поскольку при этом также увеличивается размер плазмы и оптический путь, степень самопоглощения может и не измениться, или даже увеличиться. Поэтому, например, при определении углерода относительно низкие значения $E_{\text{min}} = 25$ мДж и небольшой размер пятна (фокусировка 5.5 мм под поверхность по сравнению с большими значениями) приводили к наилучшей чувствительности определения. Достигнутые метрологические характеристики при определении Ni, C, Cr и Si приведены в таблице 1.

Ранние работы (1992 – 1993 гг.) по определению углерода в сталях в лабораторных условиях с помощью ЛИЭС проводились той же группой [139, 140]. В первой работе обсуждается анализ твердых образцов и влияние матричных эффектов (вариации состава плазмы из-за различий физико-химических свойств пробы) на правильность анализа. Линия C I 247.856 нм была исключена из рассмотрения из-за полного перекрытия с интенсивной линией Fe II 247.857 нм. Измерения проводились в атмосфере азота с использованием многоканального (ФДЛ) стробируемого детектора с усилителем яркости “ОМА III”, разрешение системы составляло ~ 0.03 нм. Градуировочные зависимости были получены для высоколегированных и низколегированных сталей с использованием внутреннего стандарта для нормировки сигнала и с нормированием концентрации углерода на концентрацию железа. Отмечается, что зависимости отличаются коэффициентом чувствительности, а свободный член одинаковый (спектральные помехи одинаковы по величине, а аналитический сигнал отличается из-за матричных эффектов). Варьирование энергии в импульсе (100 или 200 мДж) не влияло на соотношения коэффициентов чувствительности для низко- и высоколегированных сталей. При

измерениях с пространственным разрешением вдоль одной координаты, совпадающей с осью лазерного пучка, было показано, что соотношение линий $\text{C I } 193.09 \text{ нм}$ и $\text{Fe II } 201.07 \text{ нм}$ варьируется для разных зон плазмы до 4 раз. Чтобы минимизировать влияния вариаций распределения свойств и состава лазерной плазмы от импульса к импульсу, авторы регистрировали пространственно интегрированные спектры плазмы вместо локальных измерений для определенной зоны факела. В выбранных условиях для твердых образцов были проведены измерения расплавленных в тигле сталей с помощью индукционной катушки [140]. Камера (цилиндр) с образцом продувалась аргоном, а сверху поверхность расплава обдували струей аргона, что позволило уменьшить влияние легких примесных элементов (Al), мигрирующих к поверхности расплава, на результаты анализа, а также сократить увеличение концентрации углерода вблизи поверхности по сравнению с объемом расплава. В градуировочную зависимость были включены 5 образцов низколегированных сталей с низким содержанием углерода ($<0.11 \text{ масс.}\%$). Воспроизводимость измерений и предел обнаружения были в несколько (~ 5) раз хуже, чем при анализе твердых образцов (Таблица 1), однако преимущество состоит в возможности использования метода при анализе расплава непосредственно в процессе выплавки стали.

При анализе сталей с помощью ЛИЭС в вакуумном УФ были достигнуты низкие пределы обнаружения для фосфора (6 ppm по линии 178.284 нм) и серы (4.5 ppm по линии 180.731 нм) [141]. Для определения фосфора возможно использовать линию $\text{P I } 214.914$ из триплета $2D^\circ - 2P$ [94]. Был продемонстрирован вариант [142], сочетающий ЛИЭС и лазерно-индуцированную флуоресценцию (ЛИФ) с применением третьей гармоники перестраиваемого титан-сапфирового лазера. При этом для построения градуировочной зависимости использовалась указанная аналитическая линия с верхним энергетическим уровнем $3p^2 4s$ ($^2P_{1/2}$), а для возбуждения флуоресценции атома – линия $\text{P I } 255.49 \text{ нм}$ с таким же верхним уровнем. Методика позволяла определять фосфор в сталях в атмосфере аргона ($p = 1 \text{ атм.}$) на уровне десятков ppm при $RSD \sim 13 \%$. В работе [143] предложен более простой вариант для определения фосфора в низколегированных сталях по линии 214.914 нм – на воздухе с помощью одноимпульсной ЛИЭС был достигнут предел обнаружения $0.0009 \text{ масс.}\%$, что является достаточным для количественного анализа рельсовых сталей на уровне допустимого порогового содержания фосфора $0.025 \text{ масс.}\%$. Авторы тщательно выбирали условия эксперимента для минимизации влияния линии меди $\text{Cu II } 214.898 \text{ нм}$ [143] на аналитическую.

Принципиальная возможность применения ЛИЭС в промышленных приложениях (анализ стали при выплавке, контроль готовой продукции, сортировка металлолома и др. материалов) была показана в работе [144] уже в 1994 г. Также были даны оценки пределов обнаружения (1–

1000×10^{-4} масс.% в зависимости от элемента) большинства (16) негазообразующих компонентов в низколегированных сталях при использовании двухимпульсного варианта испарения Nd:YAG лазером (80 + 80 мДж/имп). При этом излучение собирали и заводили с помощью длинного оптоволокна (4 м) на щель спектрометра Пашена-Рунге, оснащенного 30 ФЭУ для регистрации аналитических сигналов и сигналов линий железа, используемых в качестве внутренних стандартов.

С начала-середины 1990-х гг. аппаратное обеспечение в ЛИЭС непрерывно развивалось, а также проводилось множество работ, направленных на улучшение метрологических характеристик при анализе сталей. Работы научных групп из разных стран по данной тематике публикуются по сей день. Основные результаты и достижения представлены в таблице 1. Наиболее объемными в плане метрологических исследований при анализе сталей в твердом агрегатном состоянии являются работы Р. Нолла с сотр. [145, 146] (низколегированные и высоколегированные стали, 2004 и 2005 г., соответственно).

В таблице 1 были использованы следующие сокращения и обозначения:

- АЛ – аналитическая линия; ЛВС – линия внутреннего стандарта, через @ указана энергия верхнего уровня перехода; в случае использования многомерных градуировок (PLS – метод проекций на латентные структуры, ANN – метод искусственных нейронных сетей) в ячейку добавлялась соответствующая отметка и приводились спектральные диапазоны, включенные в градуировку;
- в графе “условия” в первой строке ячейки указана длина волны и энергия в импульсе испаряющего лазера (все используемые лазеры в данной таблице – импульсные наносекундные), во второй – атмосфера, в которой проводилась абляция, через черту давление в атм. (“Air” означает эксперимент на воздухе при атмосферном давлении), затем газ для продувки спектрометра (Vac – вакуумированный спектрометр) и агрегатное состояние пробы (S – твердая, M – расплав, если не указано, то подразумевается твердая проба), в третьей строке – разрешение спектрометра в нм, через черту тип детектора (I – ICCD (ПЗС с усилителем яркости), C – CCD (ПЗС), F – ФЭУ, CMOS – КМОП матрица) и временной интервал регистрации сигнала в мкс (для вариантов CCD и CMOS указана только задержка регистрации сигнала);
- в графе “с, масс.%” указан диапазон концентраций градуировочных образцов, а также проверочных (если такие имелись в работе); пометки /h и /l означают высоко- и низколегированные стали, соответственно;
- графа “m” – число образцов (если в ней 2 строки, то в первой указано число градуировочных образцов, а во второй – проверочных);

- в графе “*n*” в первой строке – число очищающих импульсов, во второй – число импульсов (измерений) для усреднения, в третьей – число точек образца, в которых проводили анализ;
- графы “*RSD1*” и “*RSD2*” относительное стандартное отклонение сигнала и определяемой концентрации элемента, соответственно (указаны в %);
- в графе “Правильность” приводится либо R^2 градуировочной зависимости, либо среднеквадратичные ошибки предсказания при градуировке (*RMSEC*, масс.%) или проверке (*RMSEP*, масс.%), или при кросс-валидации (*RMSECV*, масс.%), либо другие характеристики, приведенные в работе;
- графа “*LOD*” – предел обнаружения в 10^{-4} *масс.%, рассчитанный по $3s$ -критерию (если не указано иное);
- графы “Год” и “Ссылка” – год публикации работы и библиографическая ссылка.

Таблица 1. Достигнутые метрологические характеристики (литературные данные) при определении C, Si, P, S, B, Nb, Mo, Co, Cu, Ti, V, Al, Ni, Mn, Cr в сталях методом ЛИЭС.

АЛ	ЛВС	Условия	c, масс.%	m	n	RSD1, %	RSD2, %	Правильность	LOD, 10 ⁻⁴ масс.%	Год	Ссылка
C											
C I 193.091 @ 7.685	Fe II 201.070 @ 8.744	1064 / 100 Ar / 1 / N ₂ 0.03 / I / 1 - 6	0.04 - 1.85 /h 0.15 - 1.29 /l	6 9	-150 300 (?)	1.2	1.6	–	65 (2s)	1992	[139]
C I 193.091 @ 7.685	Fe II 201.070 @ 8.744	1064 / 100 Ar / N ₂ / 1 / M 0.03 / I / 1 - 6	0.015 - 0.11 /l	5	-150 300 (?)	6	10	–	250	1993	[140]
C I 193.091 @ 7.685		1064 / 0.014 Air 0.1 / C	0.4 - 1.2 /l	3	20000				400 (?)	2005	[147]
C I 193.091 @ 7.685	Fe I 195.78 @ 6.333	1064 / 100 + 100 Air I / 2	0.10 - 0.77 /l	4			5		2300 (BEC)	2011	[148]
C (?)		1064+1064 / 40+40 Air 0.03 / F / 6 - 0.8 - 2.8	0.051 - 0.383 /l	7	84 16 3				90	1995	[149]
C I 193.091 @ 7.685	Fe II 200.04 @ 8.71	1064 / 100 Ar / 1 0.05 / I / 2 - 15	0.025 - 1.4 /l	11	100 100 5	1.8-5.6	2.4 - 12	0.9986 (R ²), 1.8 - 13% (отн. отклонение от аттестованного значения)	80	1999	[137]
C III 97.70 @ 12.690		1064 / 600 Vac / 3*10 ⁻⁹ 0.1 / I / 0	0.041 - 1.32 /l	7	5 20 3	3.5		0.999 (R ²), 5.5% (ср. отн. отклонение от аттестованного значения)	87	2000	[31]
C I 193.091 @ 7.685	Fe II 187.747 @ 9.126	1064+1064 / 200+200 Ar / 1 / Vac 0.02 / F / 4 - 14	0.001 - 1.03 /l 0.004 - 0.8 /l	9 10	1000+100 500 3	~1.4		0.03 % (RMSEP)	17	2004	[145]
C I 193.09 @ 7.685	Fe II 271.44 @ 5.55	1064+1064 / 50+50 Ar 0.02 / F / 30 - 2 - 12	0.017 - 0.490 /h	21	50 300 3	4.1		0.012 масс.% (RMSEC)		2005	[146]

Si												
Si I 288.158 @ 5.082		1064 / 30+30 col Air 0.1 / I / 2 - 5 - 10	0.01 - 1 / l	5	5 10 (?)					40	2006	[150]
Si I 288.16 @ 5.082	Fe I 287.41 @ 4.312	1064 / 0.05 Air 0.02 / I	0.27 - 2.02 / l	5	10 15 1	4.6		>0.96 (R ²)	-;200	2005	[151]	
Si I 288.157 @ 5.082	Fe I 293.690 @ 4.220	266 / 60 Air 0.025 (?) / I / 1.5 - 2.5	0.10 - 2.0 / h	4	10 15	2.6		0.999 (R ²)	78	2002	[152]	
Si I 288.16 @ 5.082		266 / 60 Air 0.05 / I;C / 1.1 - 51.1; 1.1	0.084 - 1.71 / l	9	10 11	5-10			180; 220	2007	[153]	
Si I 212.41 @ 6.616	Fe II 273.08 @ 5.615	1064+1064 / 40+40 Air 0.03 / F / 6 - 0.8 - 2.8	0.055 - 0.504 / l	7	84 16 3	1.5		0.994 (R ²)	19	1995	[149]	
205 - 222, 243 - 253, 288 - 300 385- 391, PLS		532 / 30 Air 0.1 / C / 1.5	0.21 - 1.41 / h	10	100 10		3.4	0.051% (RMSEC)		2015	[154]	
Si I 288.16 @ 5.082	Fe I 281.33 @ 5.320	1064+1064 / 65+65 Ar+Air / M 0.15 / C / 3 - 2.5	0.010 - 1.392 / l+h	8	10 20	~6		0.974 (R ²), 0.087% (RMSEP)	107	2015	[155]	
Si I 288.16 @ 5.082	Fe I 293.78 @ 6.41	1064 / 100 Ar / 1 / N ₂ 0.05 / I / 2 - 15	0.007 - 1.2 / l	12	100 100 5	1.0 - 6.2	1.2 - 28	0.9984 (R ²), 2.4 - 23% (отн. отклонение от аттестованного значения)	80	1999	[137]	
Si I 251.611 @ 4.954		1064+1064 / 200+200 Ar / 1 / Vac 0.02 / F / 4 - 14	0.0005 - 0.63 / l 0.002 - 0.4 / l	14 10	100 500 3			0.028 % (RMSEP)		2004	[145]	
Si I 288.16 @ 5.082	Fe I 293.78 @ 6.41	1064+1064 / 60+60 Air 0.1 / C	0.21 - 1.41 / h	10	(?) 200 3		14.7	0.098% (RMSECV)		2009	[156]	
Si I 251.61 @ 4.954	Fe II 271.44 @ 5.55	1064+1064 / 50+50 Ar 0.02 / F / 30 - 2 - 12	0.080 - 2.320 / h	21	50 300 3	1.4		0.997 (R ² , кубич.), 0.041 масс.% (RMSEC)		2005	[146]	

P											
PI 178.283 @ 6.955	total intensity	1064+1064 / 200+200 Ar / 1 / Vac 0.02 / F / 4 - 14	0.0005 - 0.06 / l	18	100 500 3				4	2004	[145]
PI 214.91 @ 7.176	Fe I 218.40; Fe I 214.44 @ 7.233; 6.770	532 / 60 Air 0.03 / I / 6 - 11	0.011 - 0.306 / pig iron; 0.0011 - 0.042 / l	7; 8	60 10	3.1; 2.6		0.9992 (R ²); 0.995 (R ²)	12; 9	2014	[143]
S											
SI 180.731 @ 6.861	total intensity	1064+1064 / 200+200 Ar / 1 / Vac 0.02 / F / 4 - 14	0.0005 - 0.06 / l	18	100 500 3				9	2004	[145]
B											
B		1064+1064 / 40+40 Air 0.03 / F / 6 - 0.8 - 2.8	0.0015 - 0.0069 / l	4	84 16 3				6	1995	[149]
Nb											
Nb I 405.894 @ 3.184	Fe I 407.173 @ 4.652	266 / 60 Air 0.025 (?) / I / 1.5 - 2.5	0.05 - 0.50 / h	3	10 15	2.8		0.999 (R ²)	54	2002	[152]
Mo											
Mo I 386.41 @ 3.208	Fe I 387.25 @ 4.191	1064 / 0.05 Air 0.03;0.02 / C;I	0.007 - 1.34 / l	6	10 15 1	5.5; 5.2		>0.96 (R ²)	80;90	2005	[151]
Mo I 317.03 @ 3.910		266 / 60 Air 0.05 / I;C / 1.1 - 51.1; 1.1	0.002 - 1.03 / l	9	10 11	5 - 10			280; 290	2007	[153]
Mo I 550.649 @ 3.586	Fe I 544.687 @ 3.883	266 / 60 Air 0.025 (?) / I / 1.5 - 2.5	0.01 - 3.00 / h	4	10 15	2.5		0.991 (R ²)	61	2002	[152]
200 - 205, 313 - 320, 378 - 391 PLS		532 / 30 Air 0.1 / C / 1.5	0.0138 - 2.776 / h	7	100 10		4	0.15 % (RMSEC)		2015	[154]

Mo II 281.615 @ 6.071	Fe II 187.747 @ 9.126	1064+1064 / 200+200 Ar / 1 / Vac 0.02 / F / 4 - 14	0.001 - 0.14 / l 0.001 - 0.05 / l	9 10	100 500 3	~2.5		0.0019 % (RMSEP)	3	2004	[145]
(?)	(?)	1064 / 420 Ar / 1.7 / M 0.01 / I	0.16 - 9.55 / h	13	(?) 230 20			0.198 % (RMSEC)		2006	[157]
Mo II 281.62 @ 6.071	Fe II 271.44 @ 5.55	1064 / 160 Ar 0.02 / F / 2 - 12	0.079 - 3.24 / h	20	50 300 3	0.6		0.038 масс.% (RMSEC)		2005	[146]
Co											
227 - 260, 338 - 360, 380 - 400, PLS		532 / 30 Air 0.1 / C / 1.5	0.018 - 0.116 / h	7	100 10		9	0.12 масс.% (RMSEC)		2015	[154]
(?)	(?)	1064 / 420 Ar / 1.7 / M 0.01 / I	7.7 (Δc) / h	11	(?) 230 20			0.108 % (RMSEC)		2006	[157]
Cu											
Cu I 324.75 @ 3.143		1064 / 30+30 col Air 0.1 / I / 2 - 5 - 10	0.02 - 0.47 / l	5	5 10 (?)				5	2006	[150]
Cu I 327.40 @ 3.786		532 / 80 Air 0.1 / I / 2 - 12	0.021 - 0.346 / l	7	30 6		7.66% (сред. отн. погреш.)	0.9867 (R ²), 0.0142% (RMSEC), 0.0133% (RMSECV)		2014	[158]
Cu I 327.40 @ 3.786		266 / 60 Air 0.05 / I;C / 1.1 - 51.1; 1.1	0.013 - 0.73 / l	9	10 11	5 - 10			80; 90	2007	[153]
Cu I 324.75 @ 3.143	Fe I 330.63 @ 5.971	1064 / 83 Air 0.05 / I / 5 - 6	0.020 - 0.76 / l	5	100 50 1	10.8		0.996 (R ²)	14	2010	[159]
Cu I 324.754 @ 3.817	Fe II 187.747 @ 9.126	1064+1064 / 200+200 Ar 0.02 / F / 4 - 14	0.0005 - 0.51 / l 0.005 - 0.03	9 10	1000+100 500 3			0.0038 % (RMSEP)	6	2004	[145]
(?)	(?)	1064 / 420 Ar / 1.7 / M 0.01 / I	0.05 - 1.41 / h	13	(?) 230 20			0.065 % (RMSEC)		2006	[157]

Cu I 324.75 @ 3.143		1064 / 160 Ar 0.02 / F / 2 - 12	0.041 - 6.280 /h	19	50 300 3	0.9		0.99996 (R ² , кубич.), 0.011 масс.% (RMSEC)		2005	[146]
Ti											
Ti II 308.802 @ 4.062		1064 / 30+30 col Air 0.1 / I / 3 - 2 - 3	0.01 - 0.34 /l	5	5 10 (?)				25	2006	[150]
Ti II 334.900 @ 4.308	Fe I 342.712 @ 5.793	266 / 60 Air 0.025 (?) / I / 1.5 - 2.5	0.03 - 0.50 /h	5	10 15	3.1		0.997 (R ²)	24	2002	[152]
Ti I 453.32 @ 3.582	Fe I 437.59 @ 2.833	532 / 24;50 Air 0.1 / C;I / 1.3; 4 - 24	0.0059 - 0.399 /pig iron	7		~14; ~5		0.998 (R ²), 0.0054% (RMSECV); 0.992 (R ²), 0.0159% (RMSECV)	257;29	2015	[160]
Ti II 337.28 @ 3.687		1064+1064 / 105+105 Air / покрытие 0.03 / C / 6	0.2 - 1 мг/м ²	7	1 4	20		0.9891 (R ²)	0.008 мг/м ²	2014	[161]
Ti II 337.28 @ 3.687	Fe II 271.44 @ 5.55	1064+1064 / 50+50 Ar 0.02 / F / 30 - 2 - 12	0.006 - 2.01 /h	14	50 300 3	2.6		0.018 масс.% (RMSEC)		2005	[146]
V											
V I 440.85 @ 3.079	Fe I 438.35 @ 4.312	355 / 60 Air 0.1 / I / 2.5 - 3	0.009 - 0.821 /l	7	20 (?)	~11		0.981 (R ²)	50	2013	[162]
V II 311.07 @ 4.333		532 / 80 Air 0.1 / I / 2 - 12	0.007 - 0.244 /l	7	30 6		13.21% (сред. отн. погреш.)	0.9991 (R ²), 0.0024% (RMSEC), 0.0035% (RMSECV)		2014	[158]
V I 437.92 @ 3.131		266 / 60 Air 0.05 / I;C / 1.1 - 51.1; 1.1	0.02 - 0.52 /l	9	10 11	5 - 10			230; 220	2007	[153]
V I 437.92 @ 3.131		532 / 60 Air 0.1 / I / 1 - 6	0.009 - 0.821 /l	7	20 10	~7		0.995 (R ²)	11	2014	[163]
V II 311.07 @ 4.333	Fe I 281.33 @ 5.320	1064+1064 / 65+65 Ar+Air / M 0.15 / C / 3 - 2.5	0.0 - 0.752 /l+h	8	10 20			0.986 (R ²), 0.052% (RMSEP)	88	2015	[155]

Al											
Al I 396.152 @ 3.143		1064 / 30+30 col Air 0.1 / I / 2 - 5 - 10	0.01 - 0.2 / l	5	5 10 (?)				20	2006	[150]
Al I 396.152 @ 3.143	total intensity	1064+1064 / 200+200 Ar / 1 / Vac 0.02 / F / 4 - 14	0.0005 - 0.11 / l	12 10	100 500 3				7	2004	[145]
Al I 396.15 @ 3.143		1064+1064 / 50+50 Ar / 1 / Vac 0.02 / F / 30 - 2 - 12	0.003 - 1.00 / h	14	50 300 3	6.2		0.018 масс.% (RMSEC)		2005	[146]
Ni											
Ni I 341.47 @ 3.655		1064 / 30+30 col Air 0.1 / I / 2 - 5 - 10	0.02 - 3.4 / l	5	5 10 (?)				40	2006	[150]
340.19-353.31 PLS		1062 / 0.02 Air 0.14 / C	5.0 - 26 / h	10	80 000 6			7%		2012	[164]
Ni I (6 линий) ANN-MSLC		532 / 60 Air 0.1 / I / 2 - 32	0.133 - 2.81 / l	12	alcohol 1 100		12.9	0.9995 (R ²), 0.023% (RMSECV)		2015	[165]
Ni I 349.30 @ 3.658	Fe I 358.12 @ 4.320	532 / 60 Air 0.1 / I / 2 - 32	0.133 - 2.81 / l	12	alcohol 1 100		19.5	0.9817 (R ²), 0.067% (RMSECV)		2015	[165]
Ni I 352.45 @ 3.542	Fe I 357.01 + + Fe I 357.03 @ 4.386; 6.280	1064 / 6 Air 0.17 / I / 9.5 - 24.5	0.185 - 19.86 / l+h	10	1 150 5	1 - 6		0.990 (R ²)		2001	[166]
Ni I 341.47 @ 3.655	Fe I 342.71 @ 5.793	1064 / 0.05 Air 0.03;0.02 / C;I	0.052 - 2.42 / l	6	10 15 1	-; 1.3		>0.96 (R ²)	-;90	2005	[151]
Ni I 341.47 @ 3.655		266 / 60 Air 0.05 / I;C / 1.1 - 51.1; 1.1	0.031 - 4.58 / l	9	10 11	5 - 10			340; 250	2007	[153]
Ni I 341.47 (?) @ 3.655		1064 / 220 Air / M ~0.12 / I	0.199 - 14.665	?	1 5		1.83	0.9990 (R ²)	550	2004	[167]

341.2 - 352.8 PLS		1064+1064 / 60+60 Air 0.1 / C	5.66 - 20.05 /h	10	200 3		6.9	1.54 % (RMSECV)		2009	[156]
Ni PLS		532 / 30 Air 0.1 / C / 1.5	5.66 - 20.05 /h	7	100 10		1.4	0.17 % (RMSEC)		2015	[154]
Ni I 305.43 @ 4.167	Fe I 281.33 @ 5.320	1064+1064 / 65+65 Ar+Air / M 0.15 / C / 3 - 2.5	0.020 - 6.790 /l+h	8	10 20			0.984 (R ²), 0.408 % (RMSEP)	430	2015	[155]
Ni I 346.165 @ 3.606	Fe I 344.06 + Fe I 344.09 @ 3.6	1064 / 95 Air 0.1 / I / 2 - 2.5	0.035 - 20.05 /l+h	23	100 1	1.8		0.998 (R ²), 4.60 % (ср. отн. погрешность предсказания)	72	2010	[168]
Ni II 231.60 @ 6.39	Fe II 235.12 @ 7.93	1064 / 100 Ar / 1 / N ₂ 0.05 / I / 2 - 15	0.02 - 2.3 /l	11	100 100 5	1.1 - 6.8	1.7-6.7	0.9998 (R ²), 1.2 - 4.5 % (отн. отклонение от аттестованного значения)	50	1999	[137]
Ni I 341.47 @ 3.655	Fe I 458.12 (?) @ 7.313	1064 / 420 Ar / 1.7 / M 0.01 / I	0.12 - 24.54 /h	11	(?) 230 20	1.1 - 6.8	1.7-6.7	0.9995 (R ²), 0.11 % (RMSEC)		2006	[157]
Ni II 225.385 @ 6.822	Fe II 187.747 @ 9.126	1064+1064 / 200+200 Ar / 1 / Vac 0.02 / F / 4 - 14	0.002 - 1.99 /l 0.01 - 0.05 /l	9 10	100 500 3			0.0039 % (RMSEP)	31	2004	[145]
Ni II 225.39 @ 6.822	Fe II 271.44 @ 5.55	1064 / 160 Ar 0.02 / F / 2 - 12	0.53 - 35.23 /h	21	50 300 3	0.3		0.9999 (R ² , кубич.), 0.13 масс.% (RMSEC)		2005	[146]
Mn											
Mn I 482.352 @ 4.889		1064 / 30+30 col Air 0.1 / I / 2 - 5 - 10	0.14 - 1.5 /l	5	5 10 (?)	10			120	2006	[150]
Mn I 482.352 @ 4.889	Fe I 495.758 @ 5.308	1064 / 30 Air 0.17 / I / 7 - 8	0.6 - 1.812 /l+h	10	1 150 5	1 - 6		0.92 (R ²)	113	2001	[166]
Mn I 476.64 @ 5.520		532 / 80 Air 0.1 / I / 2 - 12	0.043 - 2.00 /l	7	30 6		22.83 % (сред. отн. погреш.)	0.9903 (R ²), 0.0855 % (RMSEC), 0.1017 % (RMSECV)		2014	[158]

Mn I 403.07 @ 3.075	Fe I 400.52 @ 4.652	1064 / 0.05 Air 0.03;0.02 / C;I	0.09 - 1.86 /l	6	10 15 1	6.3; 1.2		>0.96 (R ²)	30;40	2005	[151]
Mn I 279.48 @ 4.308	Fe II 273.08 @ 5.615	1064 / 83 Air 0.05 / I / 5 - 6	0.132 - 1.63 /l	5	100 50 1	10.1		0.969 (R ²)	110	2010	[159]
Mn II 293.31 292.9-294.5 PLS		1064 / 360 Air 0.14 / CMOS / 5 - 6	0.214 - 0.608 /l	6	polish 300 3	6		0.924 (R ²), 0.028 % (RMSEP); 0.927 (R ²), 0.014 % (RMSEP), 0.042 % (RMSECV)		2010	[164]
Mn I 404.14 @ 5.181	Fe I 426.05 @ 5.308	532 / 24;50 Air 0.08 / C;I / 1.3; 4 - 24	0.072 - 2.06 /pig iron	7		~10; ~3.7		0.997 (R ²), 0.0501 % (RMSECV); 0.988 (R ²), 0.1793 % (RMSECV)	1219;1 55	2015	[160]
Mn II 293.31 @ 5.400	Fe II 273.08 @ 5.615	1064+1064 / 40+40 Air 0.03 / F / 6 - 0.8 - 2.8	0.220 - 1.38 /l	7	84 16 3			0.998 (R ²)		1995	[149]
257.5 - 260.9, 403.0 - 403.7 PLS		1064+1064 / 60+60 Air 0.1 / C	0.686 - 1.745 /h	10	200 3		8.8	0.038 % (RMSECV)		2009	[156]
255 - 300, 340 - 385, 400 - 410, 470 - 485, PLS		532 / 30 Air 0.1 / C / 1.5	0.686 - 1.745 /h	10	100 10		1.8	0.05 % (RMSEC)		2015	[154]
Mn I 403.07 @ 3.075		532 / 60 Air 0.1 / I / 1 - 6	0.0329 - 2.06 /l	7	20 10	~8.5		0.993 (R ²)	30	2014	[163]
Mn II 293.31 @ 5.400	Fe I 281.33 @ 5.320	1064+1064 / 65+65 Ar+Air / M 0.15 / C / 3 - 2.5	0.130 - 1.960 /l+h	8	10 20			0.989 (R ²), 0.072 % (RMSEP)	134	2015	[155]
Mn I 403 @ 3.07 (triplet)	Fe I 404.58 @ 4.548	1064 / 95 Air 0.1 / I / 2 - 2.5	0.257 - 1.760 /l+h	23	100 1	1.2		0.995 (R ²)	13	2010	[168]
Mn II 293.31 @ 5.401	Fe II 271.44 @ 5.55	1064+1064 / 200+200 Ar / 1 / Vac 0.02 / F / 4 - 14	0.0005 - 1.58 /l 0.04 - 1.6 /l	13 10	100 500 3			0.019 % (RMSEP)	4	2004	[145]
Mn II 293.31 @ 5.401	Fe II 271.44 @ 5.55	1064+1064 / 80+80 Ar 0.02 / F / 30 - 2 - 12	0.060 - 1.98 /h	21	50 300 3	0.6		0.05 масс.% (RMSEC)		2005	[146]

Cr											
Cr I 425.433 @ 2.913		1064 / 30+30 col Air 0.1 / I / 2 - 5 - 10	0.01 - 3.0 /l	5	5 10 (?)				50	2006	[150]
356.55-361.69 PLS		1062 / 0.02 Air 0.14 / C	5.0 - 26 /h	10	80 000 6			4%		2012	[164]
Cr I 425.43 @ 2.913	Fe I 425.08 @ 4.473	355 / 60 Air 0.1 / I / 2.5 - 3	0.03 - 0.511 /l	7	20 (?)	~7		0.986 (R ²)	50	2013	[162]
Cr I + Cr II (14 линий) ANN-MSLC		532 / 60 Air 0.1 / I / 2 - 32	0.162 - 2.34 /l	14	alcohol 1 100		6.4	0.9995 (R ²), 0.010% (RMSECV)		2015	[165]
Cr I 520.45 @ 3.323	Fe I 539.71 @ 3.211	532 / 60 Air 0.1 / I / 2 - 32	0.162 - 2.34 /l	14	alcohol 1 100		11.3	0.9984 (R ²), 0.018% (RMSECV)		2015	[165]
Cr I 427.48 @ 2.900	Fe I 438.35 @ 4.312	1064 / 6 Air 0.17 / I / 4.8 - 6.8	0.946 - 26.46 /l+h	10	1 150 5	1 - 6		0.986 (R ²)		2001	[166]
Cr I 425.43 @ 2.913		532 / 80 Air 0.1 / I / 2 - 12	0.036 - 0.601 /l	7	30 6		8.54% (сред. отн. погреш.)	0.9981 (R ²), 0.0091% (RMSEC), 0.0133% (RMSECV)		2014	[158]
Cr I 425.43 @ 2.913	Fe I 425.07 @ 4.473	1064 / 0.05 Air 0.03;0.02 / C;I	0.018 - 1.92 /l	6	10 15 1	3.6; 4.6		>0.96 (R ²)	30;100	2005	[151]
Cr I 425.43 @ 2.913		266 / 60 Air 0.05 / I;C / 1.1 - 51.1; 1.1	0.055 - 2.12 /l	9	10 11	5 - 10			110; 80	2007	[153]
Cr I 397.67 (?) @ 5.662		1064 / 220 Air / M ~0.12 / I	0.106-21.161	?	1 5		2.05	0.9942 (R ²)	1190	2004	[167]
Cr II 283.56 @ 5.920	Fe II 273.08 @ 5.615	1064 / 83 Air 0.05 / I / 5 - 6	0.017 - 0.66 /l	5	100 50 1	9.2		0.999 (R ²)	60	2010	[159]

Cr	Fe	1064+1064 / 40+40 Air 0.03 / F / 6 - 0.8 - 1.8	0.0016 - 1.30 / l	9	50 256 3		1 - 2		25	1994	[144]
Cr 424.9 - 427.9 PLS		1064+1064 / 60+60 Air 0.1 / C	11.888 - 25.39 / h	10	200 3		8.6	2.02% (RMSECV)		2009	[156]
Cr PLS		532 / 30 Air 0.1 / C / 1.5	11.888 - 25.39 / h	7	100 10		1.1	0.28% (RMSEC)		2015	[154]
Cr II 286.67 @ 5.815	Fe I 281.33 @ 5.320	1064+1064 / 65+65 Ar+Air / M 0.15 / C / 3 - 2.5	0.020 - 6.269 / l+h	8	10 20	~6.5		0.987 (R ²), 0.251% (RMSEP)	649	2015	[155]
Cr I 397.667 @ 5.660	Fe I 404.58 @ 4.548	1064 / 95 Air 0.1 / I / 2 - 2.5	0.041 - 25.39 / l+h	23	100 1	0.8		0.995 (R ²), 6.02% (отн. погрешность предсказания)	213	2010	[168]
Cr II 267.72 @ 6.18	Fe II 271.44 @ 5.55	1064 / 100 Ar / 1 / N ₂ 0.05 / I / 2 - 15	0.0016 - 1.4 / l	12	100 100 5	0.9 - 7.1	1.1 - 13	0.9996 (R ²), 1.2 - 20% (отн. отклонение от аттестованного значения)	6	1999	[137]
Cr II 267.72 @ 6.18	Fe II 259.94 @ 4.768	1064 / 420 Ar / 1.7 / M 0.01 / I	3.86 - 25.03 / h	7	230 20	0.9 - 7.1	1.1 - 13	0.9949 (R ²), 0.17 % (RMSEC)		2006	[157]
Cr II 267.72 @ 6.180	Fe II 187.747 @ 9.126	1064+1064 / 200+200 Ar / 1 / Vac 0.02 / F / 4 - 14	0.0015 - 1.48 / l 0.001 - 0.04 / l	10 10	100 500 3			0.005 % (RMSEP)	7	2004	[145]
Cr II 286.67 @ 5.815	Fe II 271.44 @ 5.55	1064 / 160 Ar 0.02 / F / 2 - 12	3.03 - 29.80 / h	21	50 300 3	0.7		0.48 масс.% (RMSEC)		2005	[146]

На основании анализа литературных данных можно сделать вывод, что наилучшие результаты достигаются при обдувке поверхности образца аргоном и использовании высокочувствительного стробируемого детектора (ФЭУ или ПЗС с усилителем яркости). На данный момент эти требования являются необходимыми для достижения пределов обнаружения, достаточных для определения таких неметаллов, как сера, фосфор, углерод, поскольку их наиболее чувствительные аналитические линии находятся в вакуумном ультрафиолете. Также для работы в диапазоне ниже 200 нм необходимо вакуумирование спектрографа или его продувка инертным газом. Для определения большинства металлов в сталях чувствительности ЛИЭС достаточно при соответствующем аппаратном обеспечении. Также при большом числе лазерных импульсов для усреднения и использовании подходящего внутреннего стандарта удается достигнуть неплохой воспроизводимости при параллельных измерениях для металлов – $RSD \sim 1-3\%$ при концентрациях на уровне средней из градуировки. Для неметаллов воспроизводимость хуже (3 – 10 %). Для проверки правильности, в основном, использовался тот же набор образцов, что и для построения градуировочной модели, но также есть работы, в которых методику определения тестировали на достаточно большом независимом наборе [145]. Существенной проблемой остаются матричные и спектральные помехи, ухудшающие правильность. Так как параметры нестационарной лазерной плазмы могут существенно отличаться от образца к образцу даже в пределах одного типа проб (в частности, сталей), выбора условий возбуждения и аналитических линий, минимально подверженных самопоглощению и спектральным помехам, а также линий внутреннего стандарта, обеспечивающих наилучшую коррекцию аналитического сигнала, будет решающим образом влиять на правильность анализа.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Экспериментальная установка

Для проведения анализа различных объектов, в частности, сталей, на воздухе методом ЛИЭС была собрана экспериментальная установка – макет лазерно-искрового эмиссионного спектрометра (Рисунок 12). Основные узлы установки и их характеристики приведены в таблице 2. На макете были реализованы как двухимпульсный, так и одноимпульсный варианты ЛИЭС. В первом случае использовалось излучение второй гармоники Nd:YAG лазеров 1 и 3 ($\lambda = 532+532$ нм) или 1 и $3'$ ($\lambda = 532+540$ нм), во втором – была возможность выбора длины волны лазера 1 ($\lambda = 532, 355$ или 266 нм). В двухимпульсном варианте горизонтальная плоскость поляризации излучения от лазера 1 на длине волны 532 нм поворачивалось на 90° с помощью полуволновой пластинки 7 и заводилось с помощью зеркала 8 на поляризационный куб 9 перпендикулярно его поверхности. Излучение от лазера 3 или $3'$ с помощью зеркала направлялось перпендикулярно другой поверхности куба (см. Рисунок 12). Куб состоял из двух призм с оптическим контактом; на диагональную грань одной из призм было нанесено покрытие таким образом, что излучение с вертикальной плоскостью поляризации от лазера 1 отражалось от этой грани, а излучение от лазера 3 с горизонтальной плоскостью поляризации пропускалось. Таким образом, пучки от двух лазеров объединялись и имели после куба 9 одинаковый оптический путь. Далее излучение с помощью призм 10 заводилось на ахроматический объектив из двух линз 11 перпендикулярно его поверхности и фокусировалось на образец так, чтобы перетяжка находилась на 6 мм ниже его поверхности для воспроизводимой абляции. Положение фокуса регулировалось с помощью однокоординатной подвижки, в которую был закреплен дублет. Образец помещался на двухкоординатный столик, который позволял устанавливать необходимую постоянную высоту поверхности образца над поверхностью оптического стола, соответствующую положению центра щели спектрографа 14 над столом (158 мм). Излучение образующейся плазмы с помощью кварцевого двухлинзового конденсора 13 собиралось на входную щель спектрографа. Поверхность образца, центры линз и щели были расположены соосно. Линзы были выставлены так, что изображение плазмы проецировалось на щель с уменьшением в ~ 1.2 раза. В фокальной плоскости спектрографа размещался детектор спектров – электронно-оптический преобразователь (ЭОП) с временным разрешением регистрации сигналов до 10 нс (модуляция по фотокатоду) в составе стробируемой электронно-оптической камеры 15 , детальные характеристики которой приведены в таблице 3. Фотокатод камеры помещался в фокус объектива спектрографа для достижения максимального разрешения. Для управления камерой, регистрации спектров и их

первичной обработки использовалось программное обеспечение собственной разработки в среде LabVIEW (подробности в разделе 3.2). Дополнительную обработку данных (устранение шумов, деконволюцию, построение одномерных градуировочных зависимостей) проводили в программном пакете OriginPro, некоторые расчеты – в MS Excel.

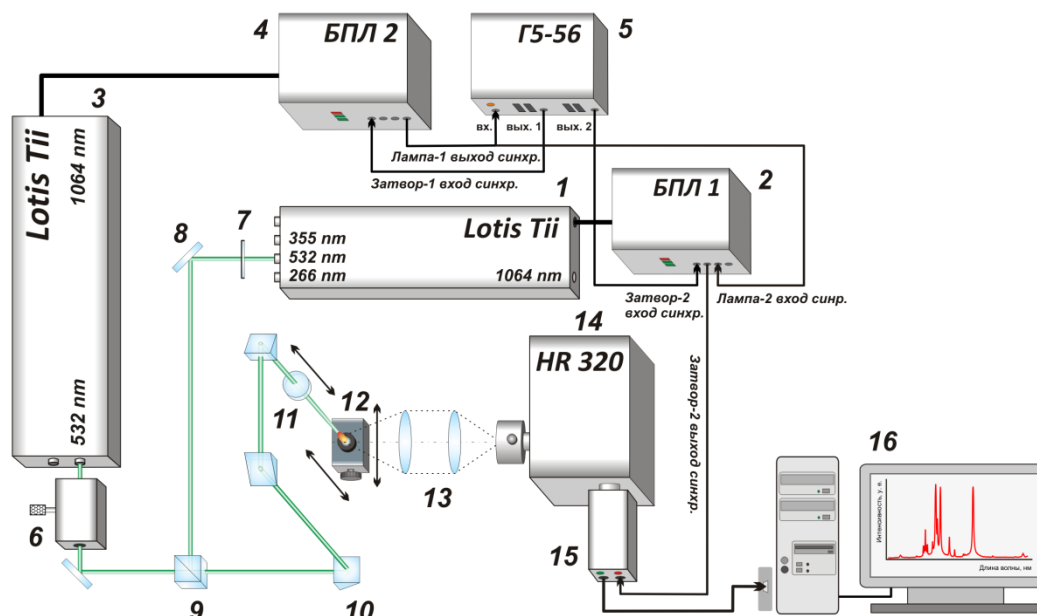


Рисунок 12. Схема экспериментальной установки для одноимпульсного/двухимпульсного варианта ЛИЭС.

При реализации двухимпульсного варианта ЛИЭС схема временной синхронизации двух лазеров была следующей. Выходной синхроимпульс запуска лампы накачки от блока питания 4 (БПЛ 2 на рисунке 12) лазера 3 запускал двухканальный генератор импульсов 5, на котором, в свою очередь, была установлена одинаковая задержка запуска 130 мкс на обоих выходных каналах. Выходной импульс первого канала запускал затвор лазера 3, а второго – лазера 1. Межимпульсная задержка плавно регулировалась (с точностью ~ 100 нс) поворотом ручки точной установки задержки первого или второго каналов.

Таблица 2. Основные составные части (узлы) экспериментальной установки.

№	Название узла	Основные характеристики
1	Излучатель твердотельного Nd:YAG лазера LS-2134UTF (Lotis Tii, Белоруссия)	ламповая накачка, $v_{\max} = 15$ Гц, $\tau = 6$ нс (FWHM) кольцевая модовая структура, $d = 6.3$ мм $\lambda = 1064$ нм, $E \leq 270$ мДж/имп $\lambda = 532$ нм, $E \leq 170$ мДж/имп $\lambda = 355$ нм, $E \leq 60$ мДж/имп $\lambda = 266$ нм, $E \leq 40$ мДж/имп
2	Блок питания лазера LS-2134UTF	потребляемая мощность $P \leq 750$ Вт; встроенный генератор импульсов (синхр. вход/выход запуска лампы и затвора, 5 В/50 Ом)

№	Название узла	Основные характеристики
3	Излучатель твердотельного Nd:YAG лазера LS-2137/2 (Lotis Tii, Белоруссия)	ламповая накачка, $v_{\max} = 10$ Гц, $\tau = 17$ нс (FWHM), Гауссова модовая структура, $d = 8$ мм $\lambda = 1064$ нм, $E \leq 700$ мДж/имп $\lambda = 532$ нм, $E \leq 400$ мДж/имп
4	Блок питания лазера LS-2137/2	$P \leq 1500$ Вт; встроенный генератор импульсов (синхр. вход/выход запуска лампы и затвора, 5 В/50 Ом)
3'	Лазер Nd:YAlO на базе излучателя ИЛТИ-202 (АО "НИИ "Полюс")	ламповая накачка от БПЛ, запуск затвора от БУЗ - $\lambda/4$, $v_{\max} = 5$ Гц, поперечная структура многомодовая, $d \sim 4$ мм $\lambda = 540$ нм, $E \leq 30$ мДж/имп
5	Генератор импульсов двухканальный Г5-56 (СССР)	нестабильность запуска ~ 30 нс; время нарастания фронта импульса ~ 5 нс; внешний/внутренний запуск; $R_{\text{вых}} = 50$ Ом, амплитуда до 5 В
6	Аттенюатор (Lotis Tii)	$\lambda = 532$ нм
7	Полуволновая пластинка (Thorlabs, США)	кварц, $\lambda = 532$ нм, диаметр $\frac{1}{2}$ ", $E_{\text{th}} = 10$ Дж/см ²
8	Диэлектрическое зеркало (Thorlabs, США)	$\lambda = 532$ нм: $R > 99.5$ % при $\alpha = 45^\circ$, $E_{\text{th}} = 8$ Дж/см ² $\lambda = 355$ нм: $R > 99.5$ % при $\alpha = 45^\circ$, $E_{\text{th}} = 3.5$ Дж/см ² $\lambda = 266$ нм, $R > 99.0$ % при $\alpha = 45^\circ$, $E_{\text{th}} = 2$ Дж/см ²
9	Поляризационный куб (Thorlabs)	кварц, $\lambda = 532$ нм, $E_{\text{th}} > 10$ Дж/см ² , $T_p : T_s > 2000:1$
10	Призма	кварц, без покрытия
11	Ахроматический дублет	1. Thorlabs, $f = 150$ мм, (486.1-656.3 нм) 2. SIGMA КОКИ, $f = 151.5$ мм (200-400 нм), кварц
12	Столик для пробы	механический, 2 координаты
13	Конденсор	двухлинзовый, кварц $f_1 \sim 140$ мм, $A_1 = 45$ мм $f_2 = 75$ мм при 587.6 нм, $A_2 = 50$ мм
14	Спектрограф "HR 320" (ISA Instruments, США) [174]	$f = 320$ мм, $D/f = 1/4$; решетка 1800 штрихов/мм, отражающая, нарезная реплика, $B = 48$ мм, угол блеска $\sim 10.1^\circ$; сменные щели: 25, 50, 100, 500 мкм
15	Стробируемая камера "Наногейт-2В" (НПП "Наноскан", Россия)	см. таблицу 3
16	Персональный компьютер	ЦП: AMD Athlon 64 X2 6000+ (3.02 ГГц) Оперативная память: 3.25 Гб Операционная система: Windows Server 2003 R2 32-bit, без расширения физических адресов (NOPAE)

v_{\max} – максимальная частота повторения импульсов; τ – длительность импульса; d – диаметр пучка;
 E_{th} – пороговая плотность энергии повреждения оптики для наносекундных импульсов ($\tau \sim 10$ нс);
 B – ширина дифракционной решетки.

Таблица 3. Характеристики стробируемой камеры “Наногейт-2В”.

Параметр	Значение
Диапазон спектральной чувствительности, нм	~ 205 – 900
Диаметр ЭОП, мм	18
Тип фотокатода	Мультищелочной
Пространственное разрешение ЭОП	≥32 пар линий/мм
Длительность строба	10 нс – 20 мкс, шаг 10 нс
Задержка регистрации	~40 нс – 1300 мкс, шаг 5 нс
Нестабильность пуска, нс	0.2
Напряжение на МКП, В	501 – 1011, шаг 1
Коэффициент усиления ЭОП	≤ 50000
Длительность послесвечения люминофора, мс	7
Передача изображения на ПЗС	Оптоволоконная шайба
Коэффициент сжатия при передаче изображения	1.52
Модель ПЗС	Sony ICX285AL
Эффективные размеры ПЗС, пикс.	1390 (Г) × 1036 (В)
Размер пикселя, мкм	6.45
Время экспозиции ПЗС	3 мкс – 502 с
Максимальная частота считывания полных кадров, Гц	7
Разрядность АЦП, бит	12
Контроллер	VIDEOSCAN VS-2001 V5
Интерфейс	PCI
Поддерживаемые операционные системы	Windows XP 32-bit, NOPAE

3.2 Разработка программного обеспечения

3.2.1 Программа для управления камерой

Для управления детектором (камерой “Наногейт-2В”) и регистрации спектров было создано программное обеспечение, работающее в среде LabVIEW, которое было зарегистрировано в государственном реестре программ для ЭВМ под названием “Vision LIBS” (свидетельство №2012613634 от 18.04.2012 – см. Приложение Б). Библиотека *vslib3.dll*, изначально входящая в состав набора для разработки программного обеспечения от производителя камеры (SDK версии 3.0.39 [169]) и реализующая работу с устройством, была несовместима с LabVIEW из-за передачи сложных внутренних типов данных в функции. Поэтому с использованием *vslib3.dll* и описания к ней (API) в среде Visual Studio на языке C была создана собственная *dll*-библиотека (*vslib3-new.dll*), совместимая со средой LabVIEW. В данной библиотеке внутри функций был реализован вызов управляющих камерой функций из

библиотеки *vslib3.dll*, а также в каждой функции при необходимости выделялась и освобождалась память под сложные типы данных. Это избавило от необходимости передавать под них заранее размеченную память из LabVIEW. Также внутри каждой функции новой библиотеки вызывалось несколько функций из *vslib3.dll* (как минимум, выполнение основной функции – установки конкретного параметра камеры или передачи данных, – и проверки на ошибки). Соответственно, созданная библиотека *vslib3-new.dll* позволила разработать ПО в LabVIEW за счет отсутствия передачи сложных типов данных и меньшего числа вызовов функций (Рисунок 13). Скриншот программы (виртуального прибора в LabVIEW) для работы с камерой представлен на рисунке 14.

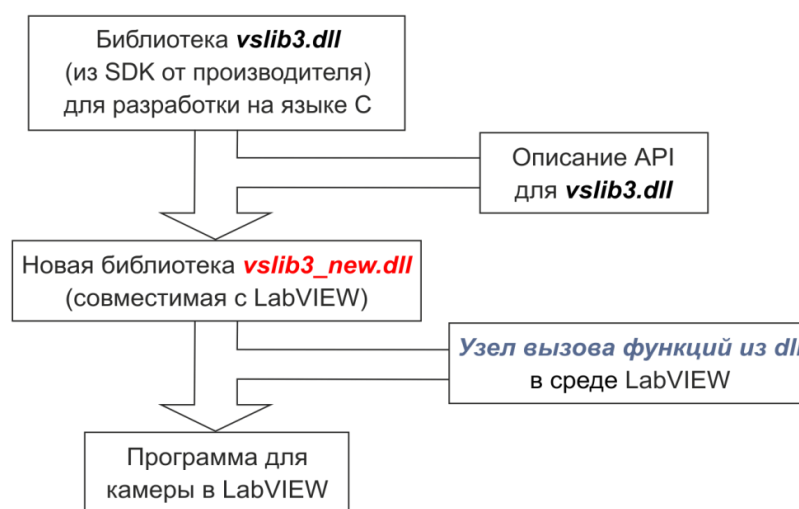


Рисунок 13. Схема разработки ПО для камеры “Наногейт-2В”.

Функционал библиотеки *vslib3-new.dll* и схема работы программы подробно описаны в работе [170]. Программа позволяет устанавливать режим запуска камеры (внутренний, внешний), длительность экспозиции ПЗС, длительность строба ЭОП, задержку регистрации ЭОП относительно входного запускающего импульса, уровень предусиления сигнала с ПЗС до оцифровки на АЦП, напряжение на микро-канальной пластине (МКП), размеры окна ввода (передаваемой матрицы данных) и положение верхнего левого угла этого окна, режим ввода данных (данные в беззнаковом формате 8 или 16 бит). При разрядности данных 8 бит реализован вывод изображения в формате *.bmp на экран в режиме реального времени с использованием библиотек NI Vision, а также соответствующего изображению спектра. В режиме 16 бит данные сначала записываются в память компьютера (на ПЗУ), а потом считываются и обрабатываются. Конвертация числового массива данных со значениями интенсивности пикселей, возвращаемого функцией передачи данных с камеры, в спектр проводилась путем простого вертикального бинирования (сумма по столбцам). Полученные данные записываются в текстовые файлы (первый столбец – номер пикселя, остальные – спектры от разных импульсов). Также записываются изображения в формате *.bmp или *.tiff.

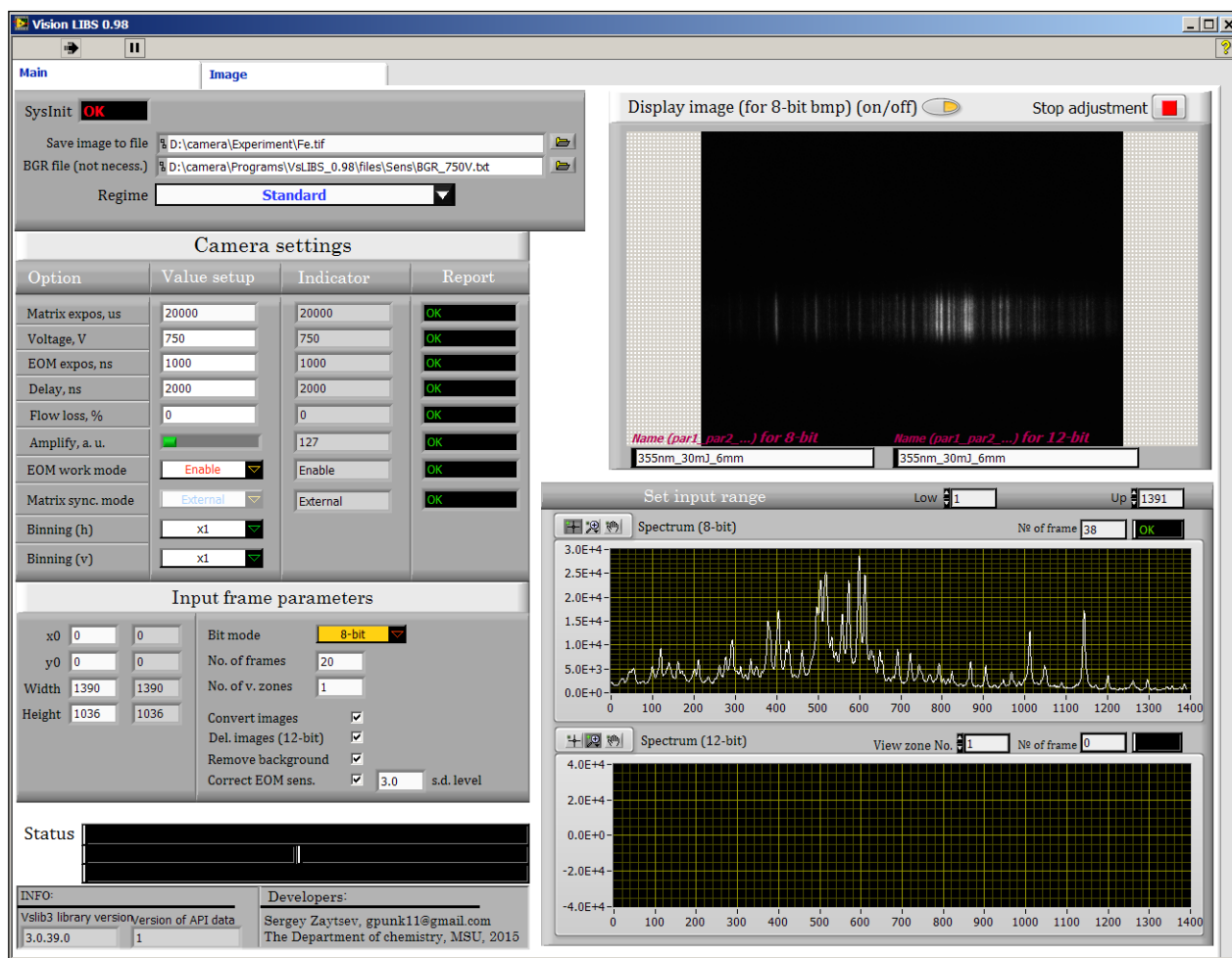


Рисунок 14. Программа для управления камерой в среде LabVIEW. Длина волны на изображении возрастает справа налево, а на спектре – слева направо.

С момента выхода публикации [170] по настоящее время функционал программы был расширен: для каждого пикселя ПЗС реализована возможность коррекции фонового сигнала, усредненного по 50 изображениям, и коэффициента усиления для разных точек поверхности ЭОП (подробнее см. раздел 3.3.3), а также программное разбиение фотографии спектра на заданное количество горизонтальных полос (зон). Последняя функция позволяет проводить одновременную регистрацию спектров от разных зон плазмы по координате вдоль щели спектрографа (в нашей конфигурации, по высоте плазмы над образцом).

Стоит отметить, что варьируя длительность экспозиции на ПЗС можно управлять накоплением сигнала на ПЗС при многократном запуске ЭОП. Временная логика режима накопления сигнала от 5 импульсов при частоте следования 5 Гц отражена на рисунке 15. ПЗС переходит в режим накопления сигнала одновременно с запуском ЭОП от первого импульса. Затем ЭОП срабатывает от последующих 4-х импульсов, а ПЗС остается в режиме накопления. По окончании экспозиции ПЗС происходит считывание сигналов каждого пикселя, оцифровка данных и передача их в компьютер. После этого с приходом следующего импульса цикл повторяется.

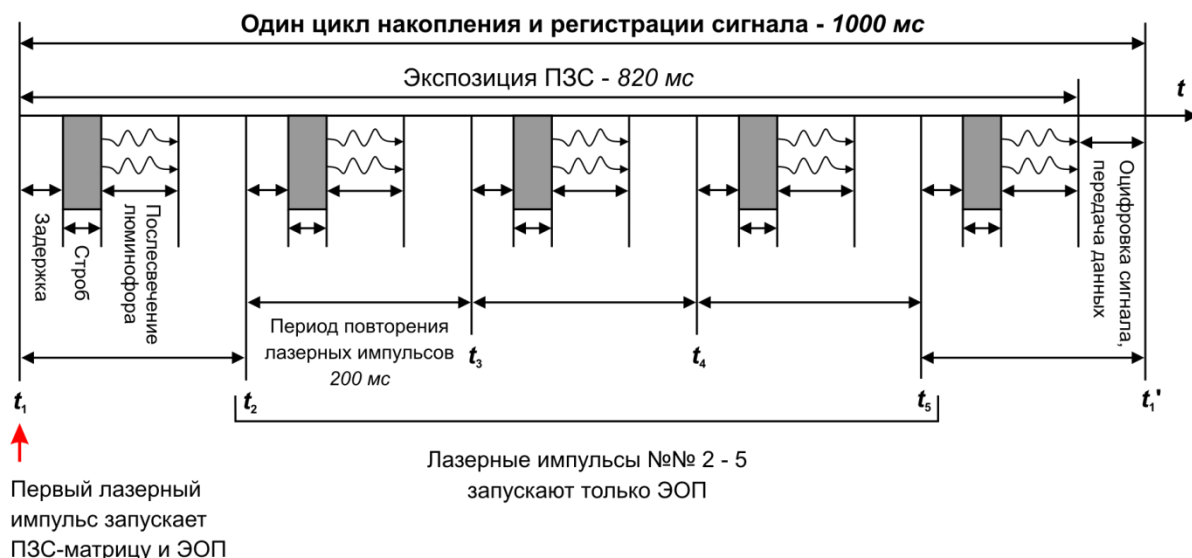


Рисунок 15. Временная диаграмма режима накопления сигнала на ПЗС при многократном срабатывании ЭОП в течение экспозиции ПЗС (накопление от 5 импульсов при частоте следования 5 Гц).

Данный режим полезен в случае слабого сигнала лазерной плазмы от единичного лазерного импульса, так как позволяет накапливать сигнал от нескольких импульсов и аппаратно увеличивать соотношение сигнал/шум.

3.2.2 Программа для первичной обработки спектров

Данное ПО также было реализовано в среде LabVIEW и зарегистрировано в государственном реестре программ для ЭВМ под названием “Программа для обработки спектральной информации в методе лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии Fast LIBS” (свидетельство №2012613634 от 9.01.2014 – см. Приложение В). Основные функции для обработки данных были написаны на языке C++ и собраны в dll-библиотеку, а в среде LabVIEW создана графическая оболочка, реализующая заложенные возможности путем вызова функций из dll. Программа позволяет автоматически обработать все выбранные из какого-либо каталога файлы, то есть, осуществить потоковую обработку данных. Скриншот программы в среде LabVIEW представлен на рисунке 16.

Данное ПО позволяет проводить следующие операции со спектральными данными:

- 1) Выбор определенного участка (диапазона, который задается номерами пикселей) из спектра для обработки. По умолчанию обрабатывается весь спектр из файла.
- 2) Калибровка спектра по длинам волн по заданной линейной зависимости длина волны-номер пикселя или с использованием зависимости, рассчитанной на основании указанных пользователем длин волн для найденных локальных максимумов.

3) Коррекция спектра в соответствии с экспериментально измеренной относительной спектральной чувствительностью регистрирующей системы (шаг итоговой кривой – 0.01 нм, см. раздел 3.3.4). Сигнал на определенной длине волны делится на безразмерный коэффициент чувствительности, ближайший по значению длины волны к длине волны сигнала.

4) Вычитание фона как минимального значения в выбранном диапазоне.

5) Удаление выбросов из серии спектров по интенсивности сигнала в выбранном пользователем пикселе. Используются критерии Диксона (Q-критерий) [171] или Граббса [172].

6) Усреднение спектров, расчет стандартного отклонения сигнала для каждого пикселя.

7) Вычитание базовой линии из усредненного спектра по специальному алгоритму [173]. В случае большого числа итераций получается ломаная линия, узлы которой лежат в некоторых локальных минимумах спектра, а остальные точки находятся ниже спектра (Рисунок 17).

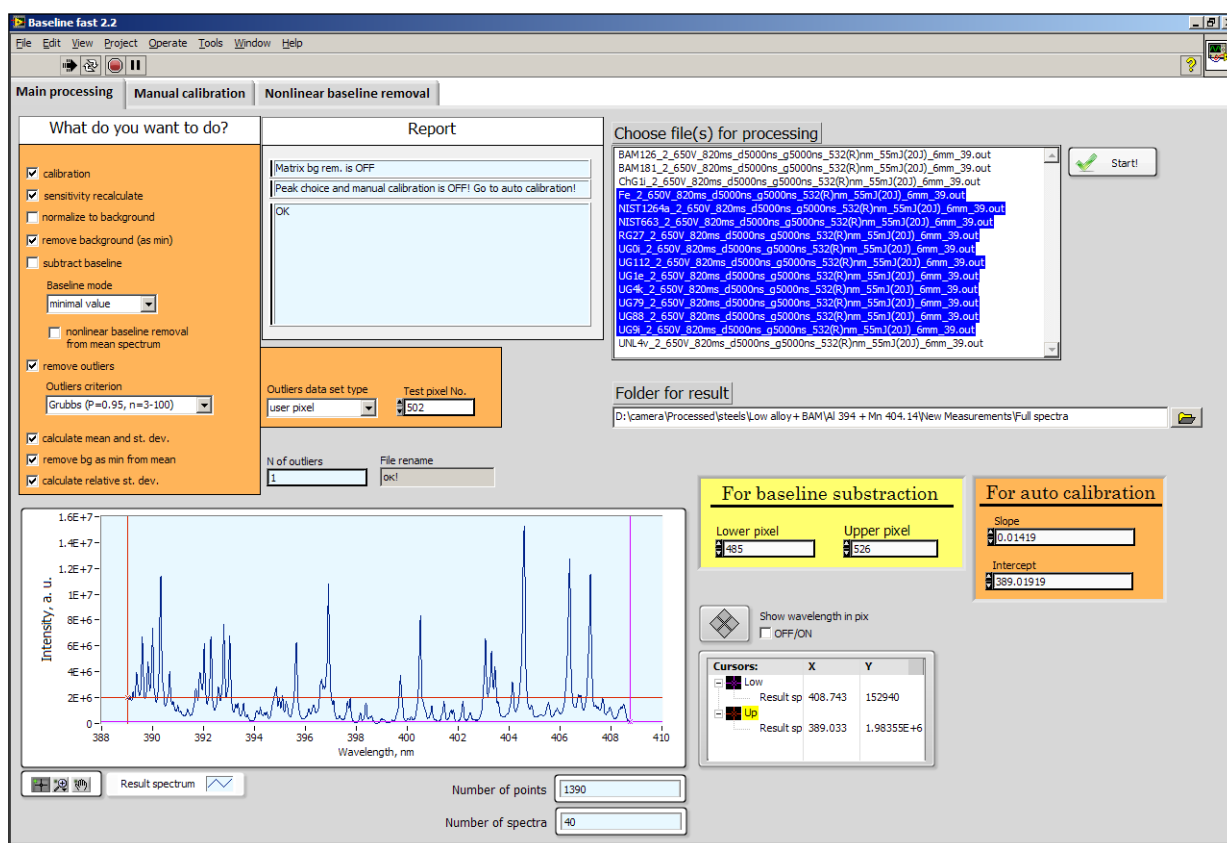


Рисунок 16. Программа (виртуальный прибор в LabVIEW) для первичной обработки спектральных данных.

Также была создана программа, позволяющая проводить расчет аналитического сигнала, нормированного на сигнал внутреннего стандарта, для серий спектральных данных. Для каждого спектра из серии реализованы следующие операции: построение и вычитание базовой линии для спектральных областей аналитического и опорного сигнала; расчет интегрального (сумма интенсивностей всех пикселей, попадающих в заданный диапазон) и пикового

(глобальный максимум в заданном диапазоне вблизи положения длины волны спектральной линии) сигналов; расчет отношения сигнала аналитической линии к сигналу внутреннего стандарта; удаление выбросов из наборов исходных и нормированных аналитических сигналов; получение средних значений и стандартных отклонений сигналов.

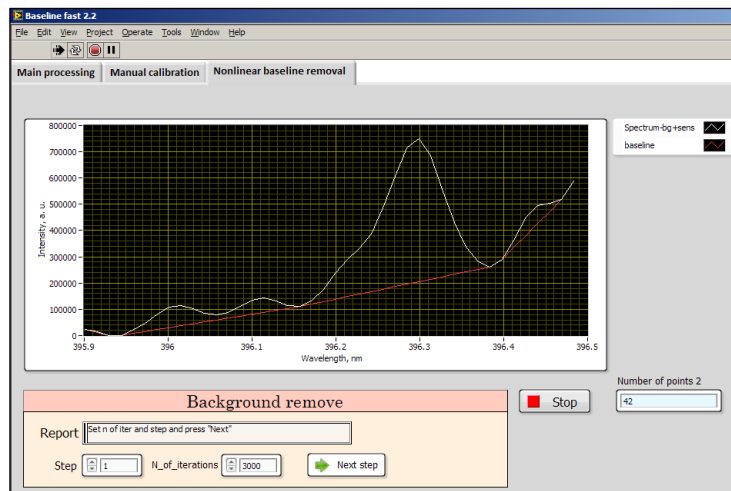


Рисунок 17. Участок спектра стали в области 395.9-396.5 нм (основная линия – Al I 396.15 нм) и базовая линия, построенная по специальному алгоритму [173].

3.3 Калибровка регистрирующей системы

3.3.1 Определение оптимального значения предусиления сигнала

В логике управления камерой “Наногейт-2В” предусмотрена функция установки уровня усиления для управление аналоговым предусилителем сигнала, встроенным между ПЗС и АЦП. Необходимость его использования связана с тем, что даже максимально возможный электрический сигнал с ПЗС (когда происходит блюминг) не покрывает динамический диапазон работы АЦП, что вызывает закругление разрядности при оцифровке сигнала. Библиотека драйвера камеры подразумевает изменение параметра усиления в диапазоне 0-1023. Поскольку данная библиотека является универсальной и используется с различными устройствами, необходимо было установить соответствие между максимальным сигналом пикселя ПЗС и верхней границей динамического диапазона АЦП. Для этого мы регистрировали единичную фотографию спектра плазмы образца железа при разных значениях параметра усиления в 16-битном режиме передачи данных. Остальные параметры камеры (напряжение на МКП, строб и др.) были подобраны так, чтобы наблюдался блюминг на ПЗС. Далее для каждого значения усиления проводили подсчет количества различных значений сигнала пикселей ПЗС, а также определяли максимальный сигнал. Так как разрядность АЦП равна 12 бит, максимально возможное количество различных значений будет равно $2^{12} = 4096$. При 16-битной

передаче данных 4096 различных значения покрывают диапазон $0-4095 \cdot 2^4 = 65520$ с шагом $2^4 = 16$, то есть ожидаемый максимальный сигнал без учета блюминга может быть равен 65520 отн. ед.. На практике нам не удалось достигнуть данного значения. Из рисунка 18а видно, что при достижении значения усиления ~ 151 (две последних точки) число различных значений сигнала достигает 2964 и перестает увеличиваться, а максимальный сигнал (Рисунок 18б) достигает практически предельно возможного значения 65488 отн. ед. и выходит на плато. Однако при усилении выше 127 отн. ед. максимальный сигнал перестает линейно зависеть от усиления, что нежелательно. Поэтому значение усиления 127 было выбрано в качестве оптимального для любых количественных измерений и использовалось в дальнейшем. При таком усилении максимальное значение сигнала (граница блюминга) достигало ~ 54500 отн. ед. ($\sim 83\%$ от теоретического максимума). Установка больших значений усиления может использоваться только для визуализации очень слабых сигналов на ПЗС.

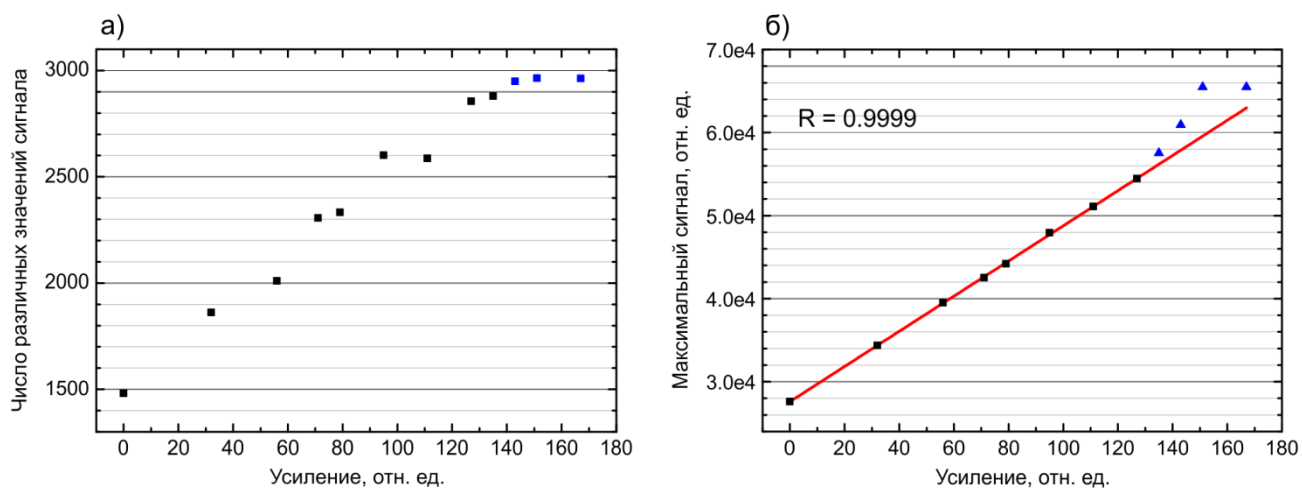


Рисунок 18. Число различных значений сигнала пикселей ПЗС (а) и максимальное значение сигнала по всей ПЗС матрице.

3.3.2 Определение коэффициента уменьшения оптоволоконной шайбы

Для точного определения коэффициента уменьшения оптоволоконной шайбы (фокона) и эффективного диаметра МКП, проецируемого на диагональ ПЗС, необходимо было рассчитать теоретически обратную линейную дисперсию спектрографа RLD в нм/мм в фокальной плоскости, совпадающей с плоскостью установки фотокатода ЭОП, и сопоставить ее с экспериментально наблюдаемой величиной в плоскости ПЗС. Так как в некоторых спектральных диапазонах присутствовало более 1 линии ртутно-аргоновой лампы, использованной для калибровки спектрографа по длинам волн (см. Приложение А), мы рассчитали в них обратную линейную дисперсию RLD_{pix} в единицах нм/пиксель, а также

ширину спектрального диапазона в нм, покрываемый детектором за 1 измерение, исходя из линейной зависимости длины волны от номера пикселя.

Для расчета теоретического значения RLD мы воспользовались известной геометрической схемой нашего спектрографа [174]. Для конфигурации Черни-Тернера с отражающей дифракционной решеткой угол между падающим и дифрагированным пучками (α) задается расположением решетки и зеркал коллиматора и объектива, и он постоянен для определенного спектрографа. В нашем случае он составлял 24° [174]. Подставив период решетки d , фокусное расстояние объектива спектрографа f и значение угла α в формулу (72), для длины волны 406 нм мы нашли величину $RLD = 1.44$ нм/мм. Охватываемый спектральный диапазон, определенный экспериментально по двум линиям ртути 404.66 и 407.78 нм, составил $(407.78 - 404.66) / (922 - 700) * 1390 = 19.54$ нм. Соответственно, длина фокальной плоскости, охватываемая детектором, составляла $19.54 / 1.44 \approx 13.6$ мм. Рабочая длина ПЗС матрицы составляла $0.00645 * 1390 = 8.97$ мм. Таким образом, коэффициент уменьшения фокона равен $13.6 / 8.97 \approx 1.52$. Мы пересчитали экспериментальную величину $RLD_{pix,exper}$ в других спектральных диапазонах из нм/пиксель в нм/мм по простой формуле:

$$RLD_{exper} = \frac{RLD_{pix,exper}}{w_{pix} * 1.52}, \quad (96)$$

где w_{pix} – ширина пикселя в мм (см. таблицу 3), и сравнили результаты с теоретическим расчетом (Рисунок 19). Между теоретическими и экспериментальными величинами наблюдалось полное соответствие. Также мы оценили эффективный диаметр ЭОП, участвующий в регистрации изображения (спектра), исходя из диагонали ПЗС и коэффициента уменьшения оптоволоконной шайбы: $(1390^2 + 1036^2)^{0.5} * 0.00645 * 1.52 \approx 17.0$ мм.

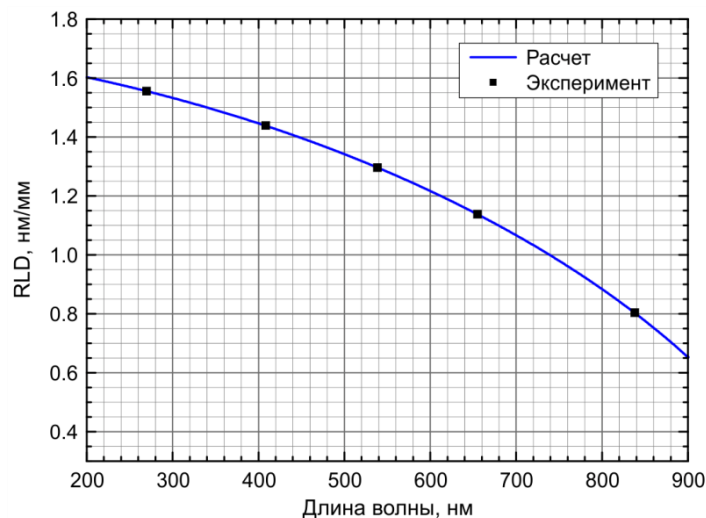


Рисунок 19. Зависимость обратной линейной дисперсии от наблюдаемой длины волны.

3.3.3 Калибровка чувствительности детектора по поверхности

Во время калибровки по длинам волн было замечено, что наблюдаемый на детекторе сигнал от одной и той же линии ртутно-аргоновой шариковой лампы существенно различается в зависимости от ее положения в фокальной плоскости спектрографа, то есть, по сути, области детектора. Для проверки данного факта мы воспользовались стабильным источником монохроматического излучения – He-Ne лазером ($\lambda = 632.8$ нм). Оказалось, что сигнал существенно зависел от положения линии на детекторе (Рисунок 20).

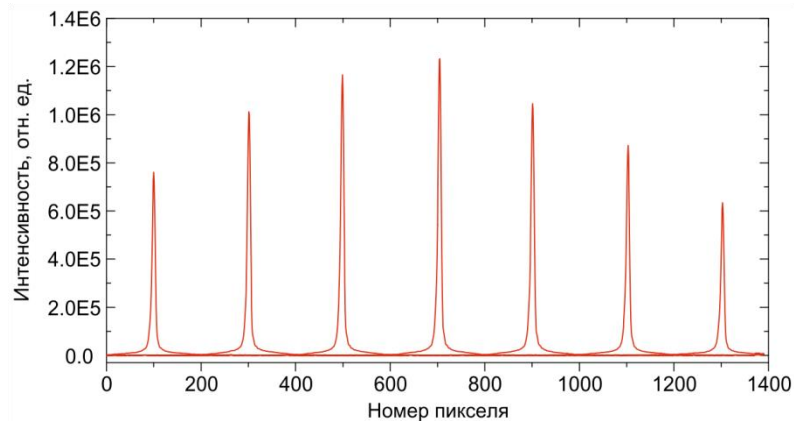


Рисунок 20. Сигнал линии 632.8 нм He-Ne лазера, наблюдаемый в разных областях детектора.

Чтобы выявить причину наблюдаемого явления, мы провели измерения при равномерном освещении поверхности детектора свинцовой лампой с полым катодом (ЛСП-1), удаленной от камеры “Наногейт-2В” на расстояние ~ 3 м (Рисунок 21). При таком расстоянии лампу можно считать точечным источником сферических волн, волновой фронт которого практически плоский в пределах поверхности ЭОП ($d = 18$ мм, см. таблицу 2).

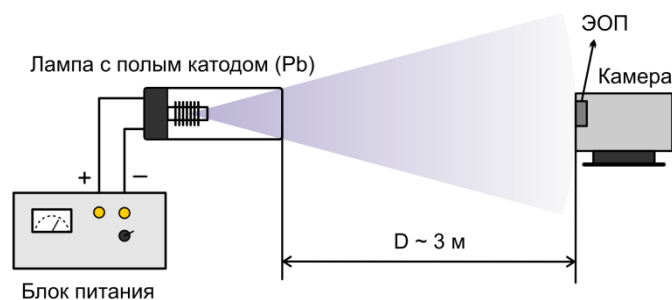


Рисунок 21. Схема калибровки оптических потерь на волоконной шайбе ЭОП в разных участках его поверхности.

Измерения проводили в темной комнате. Камера запускалась от генератора Г5-56 с частотой 100 Гц (1 импульс – 10 мс, что соответствует полному высвечиванию люминофора ЭОП). Оказалось, что усиление сигнала от светового потока, падающего на разные участки поверхности ЭОП, неодинаково – максимально в центре ЭОП и снижается к краям

(Рисунок 23а). По-видимому, это связано с конструкционными особенностями ЭОП, а именно с тем, что изображение люминофора проецируется на ПЗС-матрицу с помощью волоконно-оптической шайбы с уменьшением в 1.52 раза. Волокна на периферии шайбы изогнуты, а в центре – прямые, поэтому потери излучения на периферии выше по сравнению с той же величиной для центральной части шайбы. Для коррекции данного эффекта необходимо было найти относительный коэффициент потерь излучения для каждого пикселя. Для этого мы провели по 50 параллельных измерений изображения для разных значений длительности строба и построили линейные регрессионные зависимости сигнала от длительности строба для каждого пикселя (Рисунок 22):

$$y_{ij} = a_{ij} + b_{ij}x. \quad (97)$$

Процедура была проделана для разных значений напряжения на МКП (550 – 950 В с шагом 50 В). Количество срабатываний ЭОП (от 10 и выше) и максимальная длительность строба (до 18 мкс) для регистрации единичного изображения выбирались так, чтобы в центральной области ПЗС наблюдался максимально возможный сигнал без блюминга.

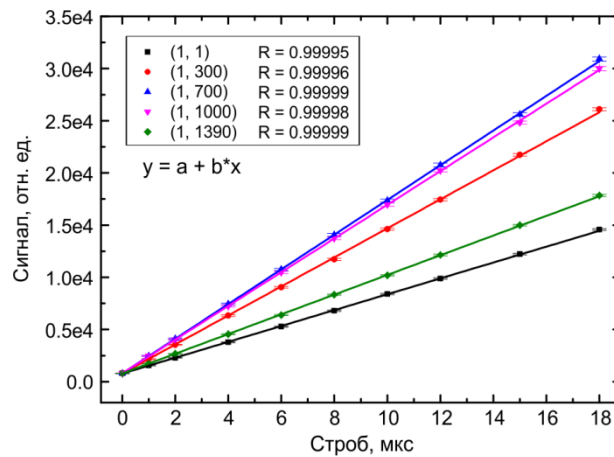


Рисунок 22. Зависимости сигнала от длительности строба при напряжении на МКП 600 В для различных пикселей ПЗС матрицы (строка; столбец), $n = 50$, $p = 0.95$.

Количество эмитированных фотокатодом ЭОП электронов должно быть пропорционально длительности импульса (строба) открывающего фотокатод напряжения, однако из-за возможного нелинейного умножения электронов на МКП и последующего послесвечения люминофора зависимость конечного сигнала на ПЗС от длительности строба может оказаться нелинейной. Проведенные измерения показали, что система МКП-люминофор линейно усиливает и преобразует входящий сигнал в пределах динамического диапазона работы ПЗС.

Коэффициент линейной зависимости b_{ij} линейно связан с относительным коэффициентом потерь, и чтобы найти последний, значение b_{ij} делили на максимальное значение по всей ПЗС матрице:

$$k_{ij} = b_{ij} / \max_{ij}(b_{ij}). \quad (98)$$

На рисунке 23 приведен пример коррекции изображения, зарегистрированного при напряжении на МКП 600 В (накопление сигнала по 100 импульсам). На фотографии слева видны характерные особенности ЭОП: сетка тонких проводников, нанесенных на МКП для равномерной подачи напряжения, интерференционные кольца из-за непараллельной склейки элементов в системе ЭОП-волоконная шайба-ПЗС, артефакты в виде темных и светлых участков, вызванные дефектами фотокатода, МКП и ПЗС.

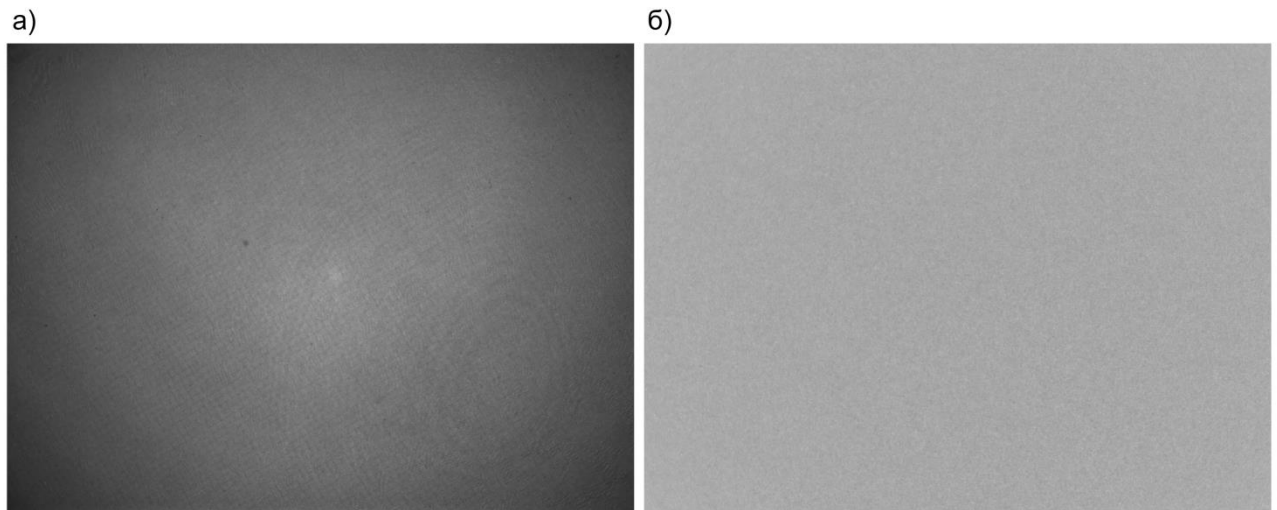


Рисунок 23. а) Изображение, зарегистрированное при равномерном освещении поверхности ЭОП свинцовой лампой с полым катодом. б) То же изображение после коррекции на матрицу коэффициентов потерь.

В трехмерном варианте матрица относительных коэффициентов коррекции при напряжении на МКП 600 В приведена на рисунке 24. Резко возрастающая вблизи центра поверхности детектора относительная чувствительность означает, что волокна оптоволоконной шайбы в данной области практически прямые. Падение чувствительности на краях достигает ~ 4 раз.

Также были получены коэффициенты усиления сигнала в различных точках МКП для различных напряжений на МКП. Стоит отметить, что характерная зубчатая структура на трехмерном графике относительной чувствительности (Рисунок 24) воспроизводилась при всех значениях напряжений и, таким образом, не являлась шумами, а была обусловлена особенностями ЭОП. На рисунке 25а отображено влияние напряжения на МКП на наблюдаемый минимальный и максимальный сигнал на ПЗС (пиксели с координатами (1; 1) и (520; 726), соответственно, строка; столбец относительно левого верхнего угла). Зависимость в обоих случаях удовлетворительно описывается степенной функцией вида $a \cdot x^b$. Те же зависимости, нормированные на сигнал при напряжении 550 В, приведены на рисунке 25б. Отличие кривых для центрального и краевого пикселей ПЗС говорит о влиянии напряжения на МКП на коэффициент усиления сигнала в ее конкретном канале.

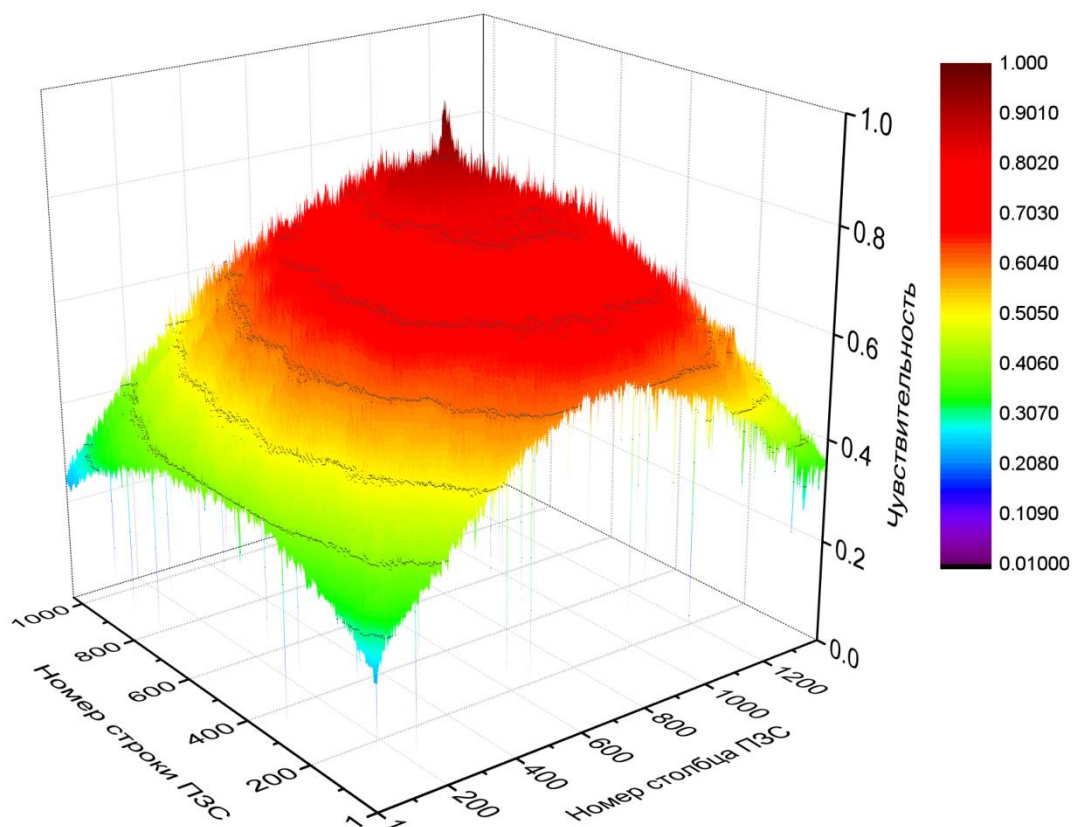


Рисунок 24. Относительная чувствительность детектора, реализующаяся в разных точках ПЗС.

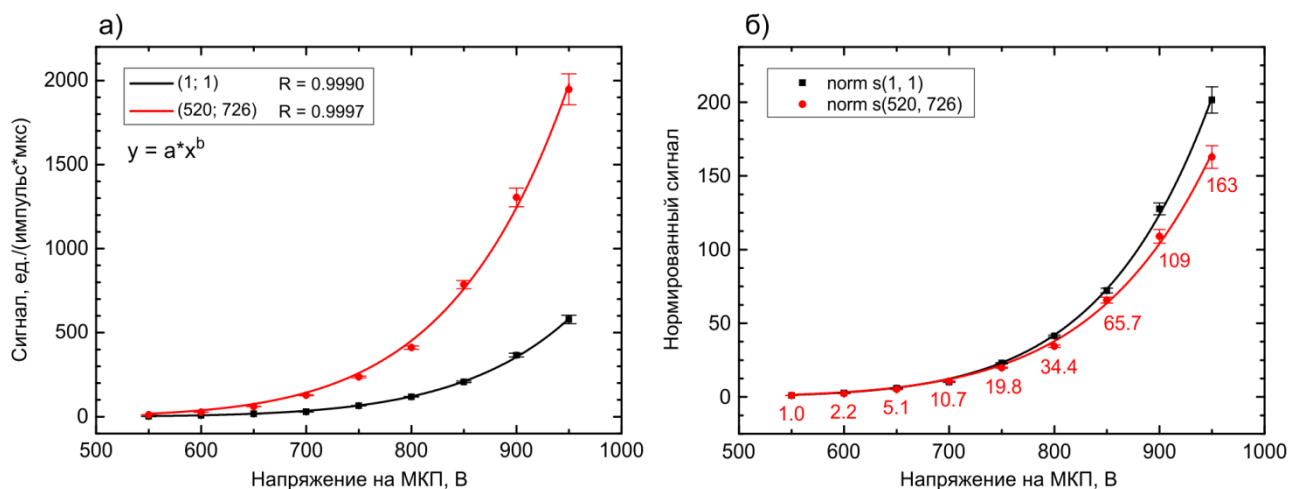


Рисунок 25. а) Зависимость приведенного сигнала (1 импульс, строб 1 мкс) от напряжения на МКП. б) Зависимость сигнала от напряжения на МКП, нормированного на сигнал при напряжении 550 В. Для центрального пикселя ПЗС указано усиление сигнала относительно напряжения 550 В ($n = 50$, $p = 0.95$).

Сигнал вблизи центра МКП можно усилить в 163 ± 8 раз при увеличении напряжения с 550 до 950 В, а на ее краях – в 202 ± 9 раз. Естественно, при этом возрастают шумы ЭОП (увеличивается RSD сигнала). Несколько характерных значений RSD сигнала для “центрального” пикселя приведено таблице 4.

Таблица 4. Значения относительного стандартного отклонения единичного сигнала для пикселя ПЗС с координатами (520; 726).

Напряжение на МКП, В	Строб, мкс	Накопление сигнала, имп.	RSD, %
550	18	200	1.6
750	18	10	7.4
950	2	10	17

Очевидно, что оптимально использовать небольшие напряжения и увеличивать число накопленных импульсов. Однако при спектральных измерениях лазерной плазмы приходится искать компромисс между величиной регистрируемого за 1 лазерный импульс сигнала и скоростью дрейфа сигнала или разрушения образца при абляции в одной точке. Стоит также отметить, что геометрические размеры факела обычно таковы, что его проекция в фокальной плоскости спектрографа Черни-Тернера покрывает не менее 100 пикселей ПЗС по вертикали. Окончательный сигнал для конкретной длины волны (столбца ПЗС) получается суммированием (бинированием) сигналов внутри одного столбца ПЗС, и *RSD* при этом снижается в \sqrt{m} раз при условии независимости сигналов в соседних пикселях и равенстве их математических ожиданий, где m – число просуммированных сигналов. Таким образом, даже при высоких напряжениях на МКП возможна регистрация сигнала при относительно небольшом значении инструментальных шумов.

3.3.4 Определение спектральной чувствительности системы

Калибровка регистрирующей системы (конденсор-спектрограф-детектор) по спектральной чувствительности была осуществлена с помощью калиброванных по спектральной яркости дейтериевой и галоген-вольфрамовой ламп (Stellarnet SL3-Cal, SL1-Cal). Их излучение заводилось с помощью кварцевого оптоволокну на конденсор так, что открытый торец волокна располагался на том же расстоянии от первой линзы, что и лазерно-индуцированная плазма, а ось конуса выходящего пучка света совпадала с оптической осью конденсора (Рисунок 26). Несмотря на то, что конус выходящего из оптоволокну света не полностью покрывал первую линзу конденсора, такая схема моделировала освещение изотропным излучением плазмы, так как наблюдалось виньетирование светового потока после первой линзы на апертуре второй. Мы использовали достаточно широкую входную щель – 100 мкм. При такой ширине освещение щели оставалось равномерным, а соотношение сигнал/шум увеличивалось по сравнению с более узкими щелями. В то же время, спектральное разрешение не превышало шаг паспортной кривой (0.5 нм) спектральной плотности мощности для калибровочных ламп. Камера запускалась от генератора импульсов Г5-56. Все измерения проводили при одинаковом

напряжении на МКП 750 В с накоплением сигнала от 100 импульсов. Длительность строба выбирались так, чтобы избежать блюминга на ПЗС. Шаг по длинам волн выбирали в соответствии с шириной спектрального диапазона, регистрируемого за 1 измерение: он составлял от 20 до 10 нм при переходе из УФ в ИК область для используемого спектрографа. При наблюдении особенностей в спектрах (провалов) шаг снижали до 5 нм. В каждом спектральном диапазоне проводилось по 50 параллельных измерений.

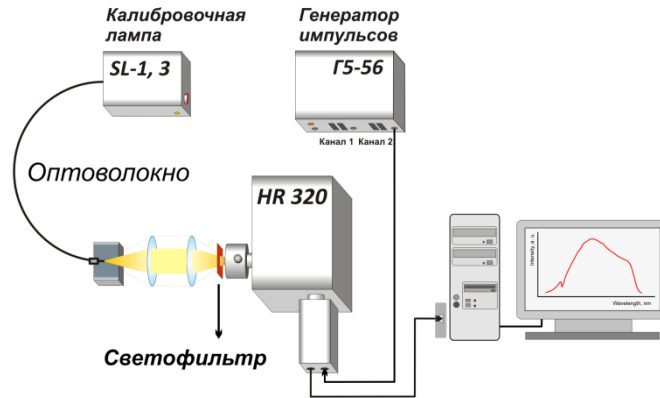


Рисунок 26. Схема для калибровки спектральной чувствительности регистрирующей системы.

Спектры дейтериевой лампы были получены в диапазоне 200-460 нм, а для галоген-вольфрамовой – 400-940 нм. Для отсекающего второго порядка дифракции использовали светофильтры БС-4 в области 410-460 нм для дейтериевой лампы, ЖС-16 (> 750 нм) и КС-15 (> 910 нм) – для галоген-вольфрамовой, так как ниже $750/2 = 375$ нм спектральная плотность мощности излучения B_λ для используемой галоген-вольфрамовой лампы была пренебрежимо мала. Предоставленная паспортная характеристика H_λ , выраженная в Вт/(м²*нм), очень хорошо описывалась законом Планка для теплового излучения абсолютно черного тела (24) с точностью до коэффициента F (с-р), учитывающего эффективность сбора излучения с поверхности черного тела (Рисунок 27):

$$H_\lambda = FB_\lambda * 10^{-9} = F \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} * 10^{-9}, \quad (99)$$

Полученная в результате аппроксимации паспортной кривой функцией H_λ температура источника составила 2453 ± 2 К. Так как в паспортном спектре для лампы SL-1 выше 820 нм наблюдались сильные шумы, для расчетов спектральной чувствительности были использованы данные из аппроксимации.

Для определения коэффициента ослабления (усиления) сигнала при переходе на измерения с фильтром или с одного фильтра на другой регистрировались 2 спектра в одинаковых условиях до границы отсекающего второго порядка. Далее все спектры были приведены на условия регистрации без светофильтра.

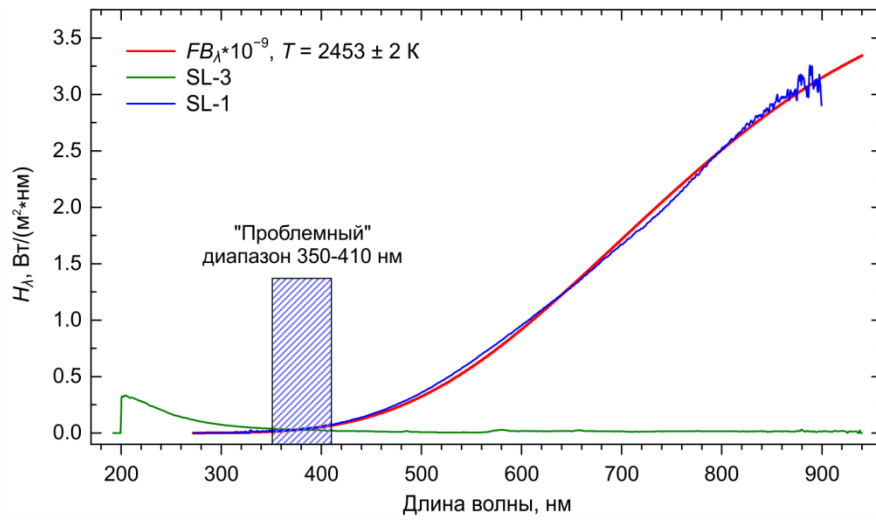


Рисунок 27. Спектральная плотность мощности излучения калиброванных ламп (дейтериевой SL-3 и галоген-вольфрамовой SL-1) и аппроксимация кривой для лампы SL-1 законом Планка для теплового излучения черного тела в соответствии с формулой (99).

Длина волны центра регистрируемого диапазона вычислялась по показаниям счетчика спектрографа (Рисунок 65, Приложение А), а спектр калибровался по длинам волн в соответствии с рассчитанной дисперсией в наблюдаемом диапазоне по формулам (72), (96):

$$RLD_{pix} = w_{pix} * 1.52 * RLD . \quad (100)$$

После вертикального бинирования полноразмерных фотографий и усреднения спектров было замечено, что сигнал в красной области спектра систематически завышался на 5-15 % относительно синей области в пределах спектрального диапазона, регистрируемого за 1 измерение. Скорее всего, это связано с aberrациями спектрографа (сферические, а также кома), поэтому для минимизации их влияния на конечный результат мы обрезали края спектров (~200 пикселей с каждого края ПЗС), или вообще брали в расчет только сигнал центрального пикселя ПЗС. Наибольшие трудности вызвала калибровка в диапазоне 350-410 нм по нескольким причинам. Так, в регистрируемом спектре дейтериевой лампы присутствуют особенности в виде молекулярных полос и атомной линии D-γ 433.93 нм, и при этом спектральная плотность мощности излучения была существенно ниже, чем в диапазоне 200-300 нм. Спектральная плотности мощности излучения для галоген-вольфрамовой лампы в диапазоне ниже 410 нм была слишком мала, и приводила к большим погрешностям в измерениях. После интерполяции обработанных экспериментальных спектральных данных кубическим сплайном и нормировки полученной кривой на паспортные значения $P(\lambda)$ на соответствующих длинах волн были получены кривые спектральной чувствительности, совпадающие в пределах паспортной погрешности калибровки (~10 %) для обеих ламп в диапазоне 410-465 нм (Рисунок 28). Поэтому для получения итоговой кривой относительной

спектральной чувствительности решили использовать данные дейтериевой лампы в диапазоне ниже 410 нм, и данные галоген-вольфрамовой – выше 410 нм. После объединения данных кривых и дополнительного сглаживания алгоритмом взвешенного скользящего среднего получили искомую кривую (Рисунок 28б). Паспортные значения спектральной плотности мощности были приведены с шагом 0.5 нм, поэтому чтобы получить кривую с меньшим шагом (0.01 нм), сопоставимым со спектральной шириной пикселя, мы еще раз проинтерполировали конечную кривую кубическим сплайном. Данная операция была необходима, чтобы при коррекции экспериментальных спектров в них не возникало скачков и искажений (“порогов”), связанных с использованием одного и того же коэффициента коррекции для нескольких пикселей.

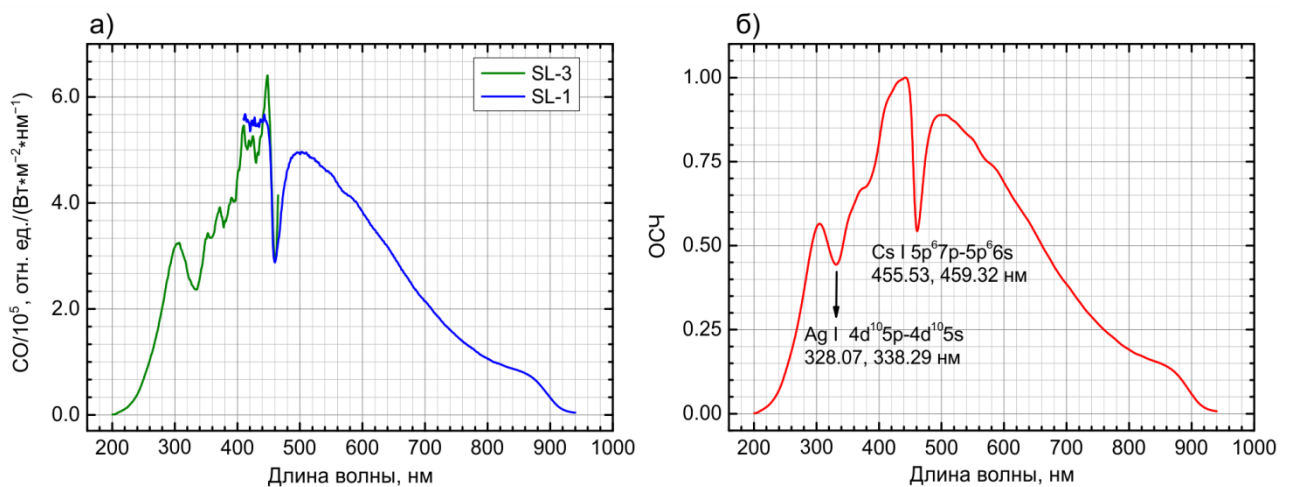


Рисунок 28. а) Спектральный отклик (СО) регистрирующей системы для дейтериевой и галоген-вольфрамовой калиброванных ламп. б) Относительная спектральная чувствительность (ОСЧ) регистрирующей системы. Отмечены переходы металлов, возможно входящих в состав фотокатода и обуславливающих провалы на кривой ОСЧ.

3.4 Описание стандартных образцов

При проведении качественного и количественного анализа сталей методом ЛИЭС использовались стандартные образцы состава (Таблица 5) низколегированных углеродистых сталей (13 шт.) различных производителей (ИСО, г. Екатеринбург; NIST, США; ВАМ, Германия), 1 образец чугуна (ИСО, г. Екатеринбург) и 1 образец чистого железа (Sigma Aldrich), а также набор стандартных образцов состава высоколегированных нержавеющей сталей (10 шт., Таблица 7), в основном Британского агентства по стандартизации (BCS, Великобритания). Последние участвовали в конкурсе на проведение количественного анализа методом ЛИЭС в 2008 г. В качестве неизвестных объектов выступали образцы, изготовленные из железнодорожного рельса из стали неизвестной марки нашими коллегами из Омского Транспортного Университета – научной группой Кузнецова А.А. В наборе образцов

присутствовали кусочки рельса, подвергшиеся термической обработке и обладающие различной твердостью (Таблица 6). Также анализировался сварной шов двух других рельс (подробное описание см. в обсуждении результатов). Допустимые интервалы для элементного состава марок сталей для изготовления железнодорожных рельс в соответствии с ГОСТ 51685 - 2000 [175] представлены в таблице 8. Поверхность образцов была относительно гладкой и использовалась при анализе в изначальном виде без дополнительной полировки.

Таблица 5. Элементный состав стандартных образцов низколегированных сталей (масс.%).

Производитель	Название	Тип стали	Al	C	Cr	Mn	Si	Ti	V
			10 ⁻⁴ %	%	%	%	%	10 ⁻⁴ %	10 ⁻⁴ %
ИСО	УНЛ4в	Углерод.	–	0.736±0.004	0.023±0.001	0.851±0.006	0.220±0.003	–	–
ИСО	УГ0и	Углерод.	1390±20	1.33±0.01	0.55±0.01	0.208±0.003	0.170±0.003	290±10	87±4
ИСО	УГ9и	Углерод.	730±20	1.04±0.01	0.310±0.004	0.310±0.003	0.319±0.003	1300±20	2150±30
ИСО	УГ112	Углерод.	260±10	0.186±0.005	0.98±0.01	1.63±0.02	0.60±0.01	28±4	140±10
ИСО	УГ1е	Углерод.	130±10	0.51±0.01	0.065±0.002	0.66±0.01	1.53±0.02	150±10	410±10
ИСО	РГ27	Углерод.	8800±100	0.30±0.01	1.53±0.01	0.91±0.01	0.42±0.01	2000	640±10
ИСО	УГ88	Углерод.	100±10	0.62±0.02	0.474±0.004	1.26±0.02	1.22±0.01	1070±40	1170±20
ИСО	УГ79	Легир.	8000	0.387±0.005	1.82±0.01	0.65±0.01	0.451±0.005	(2000) ¹	200
ИСО	УГ4к	Углерод.	640±20	0.695±0.006	0.130±0.002	0.834±0.006	1.61±0.01	44±4	239±3
ИСО	ЧГ1и	Чугун	–	3.61±0.04	0.017±0.002	1.12±0.01	1.13±0.01	140±10	60±10
NIST	663	Cr-V	2400±100	0.57±0.01	1.31±0.01	1.50±0.01	0.74±0.01	500±10	3100±100
NIST	1264a	Высоко углерод.	(80) ¹	0.871±0.005	0.066±0.005	0.258±0.005	0.067±0.001	2400 ²	1060±50
ВАМ	126-1	Инструм.	–	0.841±0.008	0.317±0.009	1.817±0.009	(0.24) ¹	–	1430±40
ВАМ	181-1	Низко легир.	220±40	0.59±0.005	0.126±0.004	1.047±0.008	1.054±0.015	–	–
S-Aldrich	Fe	Железо	≥99.98 масс.% Fe						

¹Рекомендованное значение

²Образец не рекомендуется использовать в рентгенофлуоресцентном анализе из-за присутствия включений Ti/Nb

Таблица 6. Образцы рельса для анализа, подвергнутые и неподвергнутые термической обработке.

№	Обозначение	Исходная твердость, НВ	Твердость после обработки	
			Тип обработки	НВ
0	r0	–	–	–
1	r1	348	Средний отпуск	336
10	r10	364	Закалка	659
11	r11	363	Закалка	686
12	r12	359	Высокий отпуск	299
14	r14	361	–	–

Таблица 7. Элементный состав стандартных образцов высоколегированных сталей (масс.%).

Производитель	CRM No.	Обозначение	Cr	Mn	Ni	Si
			%	%	%	%
BCS	462	C1	12.35	0.74	12.55	0.46
BCS	461-1	C2	14.727±0.023	0.686±0.011	6.124±0.018	0.374±0.008
BCS	462-1	C3	11.888±0.022	0.722±0.010	12.85±0.04	0.463±0.006
BCS	463-1	C4	18.46±0.04	1.400±0.009	10.20±0.05	0.270±0.007
BCS	464-1	C5	25.39±0.06	0.791±0.006	20.05±0.06	0.57±0.02
BCS	465-1	C6	17.31±0.07	1.380±0.011	9.24±0.04	0.405±0.005
BCS	466-2	C7	17.84±0.05	1.311±0.013	10.20±0.05	0.480±0.007
BCS	468-1	C8	17.96±0.07	1.70±0.02	8.90±0.06	1.41±0.03
BCS	475	C9	14.14±0.06	0.89±0.01	5.66±0.03	0.21±0.02
BAM	284-2	C10	16.811±0.019	1.745±0.009	10.72±0.05	0.537±0.008

Таблица 8. Допустимые интервалы элементного состава различных марок рельсовых сталей (ГОСТ 51685 – 2000)*.

Тип рельса	Марка стали	Содержание элемента, масс.%								
		C	Mn	Si	V	Ti	Cr	P	S	Al
								Не более		
P50 P65 P75	K78XCФ E78XCФ	0.74-0.82	0.75-1.15	0.40-0.80	0.05-0.15	–	0.40-0.60	0.025	0.025	0.005
	M76Ф	0.71-0.82		0.25-0.60	0.03-0.15		–	0.035	0.04	0.02
	K76Ф					0.025		0.025		
	E76Ф		0.035		0.04					
	M76Т		0.007-0.025	–	0.025	0.025	0.035	0.04	0.025	
	K76Т				0.025	0.025				
	E76Т		–	–	0.035	0.04	0.025	0.04	0.025	
	M76				0.025	0.025				
	K76	0.025			0.025					
E76										

*Число в наименовании марки стали соответствует среднему содержанию углерода (например, 76 означает 0.76 масс.% C).

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Вывод аналитического выражения для аппаратной функции спектрографа

Точное представление аппаратного контура спектральной линии необходимо в таких задачах, как моделирование спектров, диагностика плазмы по ширинам спектральных линий, деконволюция перекрывающихся линий. В ходе большей части данной работы мы сталкиваемся со всеми перечисленными задачами, поэтому данному разделу уделено особое внимание. Для наиболее точных измерений аппаратной функции спектрометра необходимо, чтобы собственная ширина измеряемой линии была существенно меньше аппаратной, поэтому мы использовали шариковую ртутно-аргоновую лампу SL-2 (Stellarnet, США) и регистрировали контур линии Hg I 404.66 нм. Естественное, столкновительное, Доплеровское и Штарковское уширение линий ртути в шариковой лампе ничтожно мало по сравнению даже со спектральной шириной щели нашего спектрографа (0.036 нм при 400 нм для щели 25 мкм) без учета других аппаратных видов уширения. Это обусловлено малым давлением паров внутри лампы (~200 Па [87, с. 268]), большой атомной массой элемента, низкой электронной плотностью и невысокой температурой паров. Так как пары элемента внутри шариковой лампы находятся в состоянии термодинамического равновесия, то температуру T мы оценили по методу двух линий (формула (62)) Hg I 404.66 и 407.78 нм, используя вероятности перехода из базы данных Р. Куруца [95]. Расчетная величина T составила $(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^3$ К, а доплеровского уширения (FWHM, формула (56)) – 0.0008 нм. Исходя из распределения Больцмана (8) можно выбрать линию, для которой заселенность нижнего энергетического уровня мала, и, следовательно, она в меньшей степени подвержена уширению из-за самопоглощения. Для линии Hg I 404.66 нм потенциал возбуждения нижнего уровня – 4.667 эВ, что при относительно низкой температуре обеспечивает заселенность этого состояния в $\sim 10^{16}$ раз ниже, чем основного состояния.

Мы предполагали, что в аппаратную функцию вносят вклад:

- щелевая функция спектрографа (изображение щели проецировалась в соотношении 1:1 в фокальную плоскость спектрографа);
- дифракция на действующем отверстии (решетка шириной 48 мм);
- функция электронно-оптического преобразователя спектрографа (пространственное разрешение ЭОП).

Дифракционная функция вносила несущественный вклад в нашей конфигурации по сравнению с двумя другими аппаратными факторами уширения: разрешающая способность решетки составляла $R = N = 48 \cdot 1800 = 86400$, что соответствует ширине нулевого дифракционного

максимума ~ 0.005 нм при 400 нм. В то же время спектральная ширина самой узкой щели (25 мкм) для используемого спектрографа составляет $\sim 1.44 \cdot 0.025 = 0.036$ нм при 400 нм, а ширина, обусловленная разрешением ЭОП 32 пары линий/мм – $\sim 1.44 \cdot 1/32 = 0.045$ нм при 400 нм. В последнем выражении мы используем геометрическую ширину именно $1/32$ мм, так как под одной разрешающейся парой линий подразумевается белая и черная линия, которые различаются по контрасту на конечном изображении, то есть минимальное расстояние между вершинами (центрами) контуров белых линий должно быть $\sim 1/32$ мм.

Экспериментальный контур линии сильно отличался от прямоугольного контура щелевой функции, но неплохо описывался функцией Лоренца с FWHM ~ 0.053 нм при 404.66 нм (или ~ 3.8 пикселя, Рисунок 29).

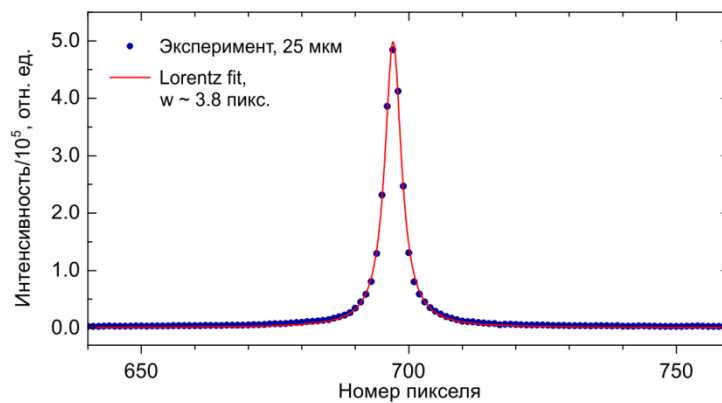


Рисунок 29. Аппроксимация экспериментального профиля линии Hg I 404.66 нм контуром Лоренца при ширине входной щели 25 мкм.

Поэтому в качестве функции ЭОП мы изначально приняли функцию Лоренца (L), полная ширина на полувысоте (FWHM) которой рассчитывалась из пространственного разрешения ЭОП ($1/32$ мм). Аппаратная функция рассчитывалась как свертка щелевой (R , формула (73)), дифракционной функции (D , формула (74)) и функции ЭОП (f):

$$P_{Inst}(x) = \int (\int R(y)D(a-y)dy)f(x-a)da, \quad (101)$$

Оказалось, что наблюдаемые контуры для разных ширин входной щели спектрографа не могут быть полно описаны данной сверткой, если $f(x) = L(x)$. При нормировке на максимальное значение (для наглядности) отклонения расчетных контуров от экспериментальных становились все более заметными на крыльях линий с увеличением ширины входной щели (Рисунок 30а): экспериментальные контуры оказывались выше по интенсивности. Это означало, что происходит дополнительное “размывание” контура линии, вероятно, из-за конструктивных особенностей связки ЭОП-фокон-ПЗС. Разность между контурами возрастала с увеличением ширины щели (Рисунок 30б), что связано с возрастанием количества попадающего в спектрограф излучения и интегральной интенсивности сигнала. Однако форма

графиков разности была схожей и представляла собой пару прямоугольных треугольников справа и слева от наиболее интенсивной области контура. Ширина основания каждого такого треугольника составляла ~100 пикселей ПЗС (или 1.4 нм при 400 нм). Так как при расчетах аппаратной функции необходимо нормировать контур на площадь под ним, мы проделали данную процедуру и пересчитали разность экспериментальных и модельных контуров. В результате получились сопоставимые кривые для всех ширин щели в области крыльев контура (Рисунок 31). Так как ширина на полувысоте треугольника (~100 пикселей), образующего “пьедестал”, много больше спектральной ширины щелей 25, 50 и 100 мкм (2.55, 5.10 и 10.20 пикселя, соответственно), то свертка широкого треугольного контура с узкой прямоугольной щелевой функцией будет близка к исходному треугольнику. Учитывая этот факт, а также дистрибутивность операции свертки, мы добавили к Лоренцевой функции ЭОП треугольную функцию с учетом нормировки площади на 1:

$$f(x) = \left(\left(\frac{2w}{\pi((4.0 * (x - x_c)^2 + w^2))} \right) + k * (W - |x - x_c|) \right) * \frac{1}{(1 + k * W^2)}, \quad (102)$$

где w – FWHM для Лоренцевой функции, обусловленная разрешением ЭОП ($RLD * 1/32$ нм), x_c – длина волны спектральной линии (нм), W – ширина равнобедренного треугольника на полувысоте ($RLD_{pix} * 100$ нм). Тангенс острого угла треугольника k между гипотенузой и осью абсцисс, обеспечивающий наилучшее совпадение экспериментального и модельного контуров, составил $\sim 0.1 \text{ нм}^{-2}$. Свертка (101) с использованием новой функции ЭОП позволяет хорошо аппроксимировать экспериментальный контур линии Hg I 404.66 нм (Рисунок 30в) для щелей 25-100 мкм. Заметные расхождения наблюдаются лишь для самой широкой щели 500 мкм, что, по-видимому, вызвано влиянием aberrаций спектрографа на центральную часть контура. Таким образом, предложенная новая аппаратная функция наиболее полно описывает наблюдаемый контур линии.

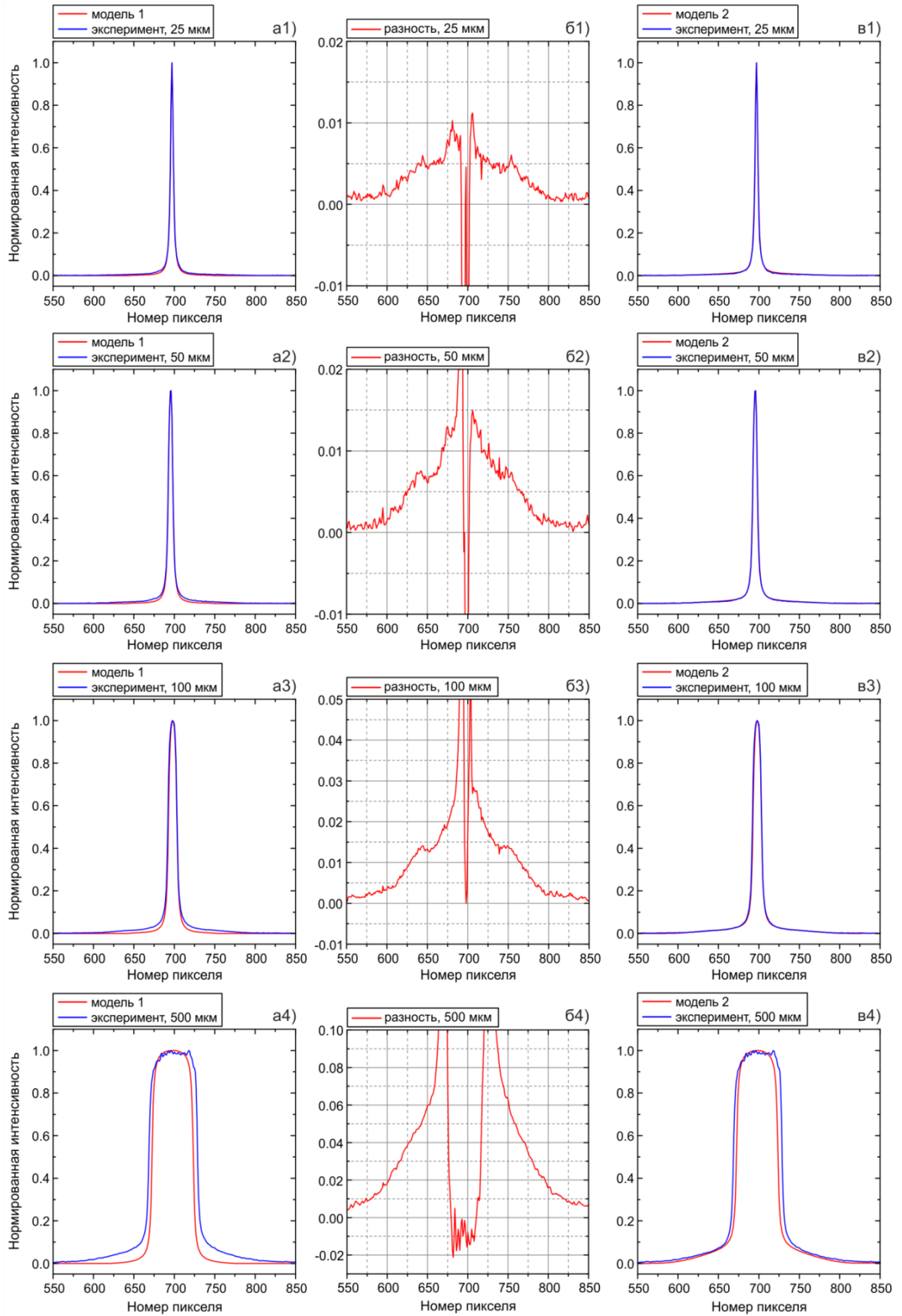


Рисунок 30. а) Нормированные на максимум контуры линии ртути Hg I 404.66 нм: экспериментальные (синие кривые) и модельные после свертки щелевой, дифракционной и Лоренцевой функции ЭОП (красные кривые). б) Разность экспериментальных и модельных контуров группы (а). в) Экспериментальные и модельные контуры с использованием модифицированной функции ЭОП.

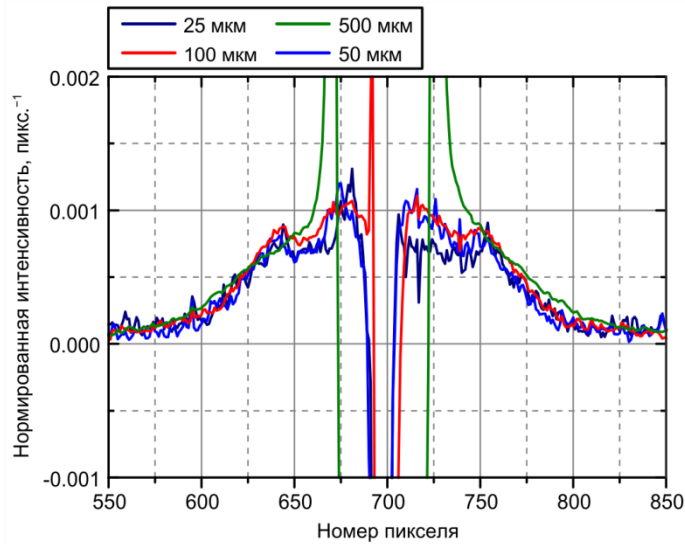


Рисунок 31. Разность нормированных на площадь экспериментальных аппаратных контуров и модельных, полученных сверткой щелевой, дифракционной и Лоренцевой функции.

4.2 Термодинамическое моделирование спектров лазерной плазмы

4.2.1 Основные допущения при моделировании и база данных

Основная задача, для решения которой использовали моделирование спектров лазерной плазмы, – автоматическая идентификация эмиссионных линий в экспериментальных спектрах. Для этого нами было предложено использовать наиболее коррелированные модельный и экспериментальный спектры [176]. При моделировании использовались следующие допущения:

- 1) Элементный состав плазмы совпадает с элементным составом образца.
- 2) Испаренное вещество полностью атомизуется, химические реакции в плазме отсутствуют.
- 3) Наличие ЛТР в плазме.
- 4) Плазма однородна по составу и свойствам.
- 5) Эволюция плазмы во времени не учитывается.
- 6) Самопоглощение линий подчиняется линейному закону и учитывается в рамках модели распространения излучения вдоль одной координаты, совпадающей с осью оптической системы сбора излучения. Контур поглощения совпадает с контуром спонтанного испускания.
- 7) Тормозное излучение и поглощение не учитываются.
- 8) Не учитывается понижающий фактор для потенциала ионизации частиц.
- 9) Вклад ионов в штарковское уширение линий не учитывается.

Большинство этих допущений может полностью выполняться только для однородных проб, содержащих компоненты с близкими теплофизическими свойствами, при условиях, что испарение проводится при достаточном давлении (>1 мм. рт. ст.) в атмосфере инертных газов, время задержки наблюдения много больше длительности лазерного импульса (более ~ 1 мкс при наносекундной абляции), а временной интервал наблюдения (строб) таков, что свойства плазмы не успевают существенно измениться. Наибольшее влияние на соотношения линий в спектрах может оказывать сильная неоднородность лазерной плазмы. Также рассмотрение ее как однородного источника делает невозможным моделирование таких особенностей в экспериментальных спектрах, как самообращение линий. Несмотря на достаточно большой ряд допущений, мы полагаем, что рассматриваемая модель достаточна для задач идентификации линий, когда необходимо определить наличие в спектре при наблюдаемых условиях возбуждения (температуре T и электронной плотности n_e) конкретных эмиссионных линий без точного совпадения интенсивностей. В отличие от существующих подходов к автоматической идентификации [101, 102, 104, 107, 106], опирающихся, в основном, на относительные интенсивности из таблиц спектральных линий и на положение спектральных линий, в нашем алгоритме используются фундаментальные параметры переходов и учитываются условия возбуждения в лазерной плазме, самопоглощение, а также уширение линий, в том числе и аппаратное, что должно значительно увеличить правильность идентификации.

Алгоритм моделирования спектров был разработан на языке C++ в среде Microsoft Visual Studio и реализован на данный момент в виде консольного приложения win32. Для хранения и использования необходимой для моделирования информации (фундаментальные параметры энергетических уровней и переходов атомов и ионов) была создана база данных в СУБД MySQL, объединяющая данные баз NIST [94] и Kurucz [95]. Также в базу по мере необходимости вносятся параметры Штарковского уширения линий – Штарковская ударная ширина и Штарковское смещение при определенной электронной плотности, а также температура, при которой она была рассчитана или измерена экспериментально. Эти данные берутся из монографии Г. Грима [15], обзоров Н. Коньевича с соавторами [177] и оригинальных работ [178]. Данные об энергетических уровнях заведены на основании базы NIST [94]. Созданная база содержит 77183 записи об энергетических уровнях 995 частиц (нейтральных атомов и вплоть до 9 кратно заряженных ионов) 110 химических элементов от водорода до дармштадтия. Пример выборки из базы данных в клиенте “MySQL Workbench” для уровней нейтрального углерода (C I) приведен на рисунке 32. Спектральных линий с известными параметрами (вероятность перехода, энергия и статистический вес уровней) в диапазоне 0.04-89000 нм в объединенной базе на данный момент насчитывается около 490 тысяч. Объединение таблиц линий из баз NIST и Kurucz было осуществлено по энергии

уровней переходов конкретной частицы с точностью до 0.01 эВ, и длины волны с точностью до 0.01 нм. Возникшие дубликаты записей были удалены вручную.

	el_name	ion_stage	configuration	tem	g	energy	reference
▶	C	I	2s2p2	3P	1	0	L7288
	C	I	2s2p2	3P	3	0.002033	
	C	I	2s2p2	3P	5	0.005381	
	C	I	2s2p2	1D	5	1.263725	
	C	I	2s2p2	1S	1	2.684011	
	C	I	2s2p3	5S*	5	4.182632	
	C	I	2s2p3s	3P*	1	7.480392	
	C	I	2s2p3s	3P*	3	7.482772	

Рисунок 32. Пример выборки из базы данных для первых нескольких энергетических уровней атома С.

Пример выборки из базы данных в клиенте “MySQL Workbench” для линий всех элементов в узком спектральном диапазоне 833.49-833.53 нм (длина волны на воздухе) приведен на рисунке 33. Для расчетов используются энергии и статистические веса уровней, вероятности переходов, и величины Штарковских сдвигов и уширений для заданной температуры. Если последние неизвестны (значения “-1” на рисунке 33), используются значения по умолчанию, заданные пользователем.

	el_name	ion_stage	airwl	prob	prob_err	conflow	confup	elow	eup	glow	gup	St_width	shift	e_dens	temp	ref
▶	Ca	I	833.494	245500	NULL	4s5p	4s13d	4.535043	6.022258	5	7	-1	-1	-1	-1	K88
	Sc	II	833.5058	4196000	NULL	3d5p	3d5d	8.272658	9.759852	9	9	-1	-1	-1	-1	K88
	He	I	833.511	20990	NULL	3p	3d	23.088589	24.575774	3	5	-1	-1	-1	-1	K
	C	I	833.515	35100000	B+	2s2.2p.3s	2s2.2p.3p	7.684766	9.171844	3	1	0.0254	0.0144	1e16	10000	T5520,T6070,T4828,u24
	Ti	I	833.5151	110600	NULL	(4F)4p	s4F)4d	3.708279	5.195457	5	3	-1	-1	-1	-1	K88
	Mn	III	833.5204	46460	NULL	(5D)5d	(3H)4f	27.076951	28.564119	10	10	-1	-1	-1	-1	K88
	Ni	II	833.5211	11070	NULL	(3F)6s	4)5f	14.486441	15.973608	10	8	-1	-1	-1	-1	K88
	Cl	II	833.5232	382900	NULL	4s"	4p'	17.086937	18.5741	3	5	-1	-1	-1	-1	KP

Рисунок 33. Пример выборки из базы данных для спектральных линий в диапазоне 833.49-833.53 нм.

4.2.2 Алгоритм моделирования спектров

В состоянии ЛТР распределение частиц по энергетическим и ионным состояниям в лазерно-индуцированной плазме можно описать с помощью двух параметров – температуры плазмы T (эВ) и ее электронной плотности n_e (см⁻³). Это два основных входных параметра для построения модельных спектров. Для учета самопоглощения задается испаренная масса пробы m (г), исходя из которой рассчитывается оптический путь l (как именно, будет показано ниже). Также необходимо задать внешнее давление p (Па), сечение столкновения с молекулами окружающего газа σ (м²), центральную длину волны спектрального диапазона λ_c (нм), Штарковское уширение w_{St0} (нм), сдвиг d_{St0} (нм) и электронную плотность по умолчанию n_{e0} (см⁻³), выбрать элементы, линии которых будут включены в спектр и задать их

концентрации в пробе ω_k (масс. доли). Помимо этого при расчетах учитываются параметры регистрирующей системы: ширина входной щели спектрографа w_{slit} (мкм), фокусные расстояния коллиматора и объектива f_1 и f_2 (мм), плотность штрихов gd (мм^{-1}) и ширина дифракционной решетки B (мм), порядок дифракции d_order , постоянный угол для спектрографа α (см. разд. 2.2.2) [174], пространственное разрешение ЭОП res (пар линий/мм), коэффициент уменьшения фокона (fr , см. разд. 3.3.2), размер пикселя матрицы w_{pix} (мкм) и ее ширина в пикселях n_{pix} , разрядность АЦП (бит). Шаг h , с которым рассчитывался спектр до дискретизации пикселем ПЗС по длинам волн, задавали на порядок большим (0.001 нм), чем спектральная ширина проекции пикселя ПЗС в фокальной плоскости sp_w_{pix} , чтобы избежать искажений спектра при расчетах. В программе реализована возможность задания контура аппаратной функции на основании выборочной компоновки ее составляющих. Также задается уровень точности eps , который определяет относительную погрешность интегрирования при расчете контура Фойгта, число рассчитываемых отличных от нуля значений для контуров линий и аппаратной функции (по отношению значения на крыле к максимуму), порог для исключения слабых линий (по отношению к самой интенсивной линии) из операции конволюции.

Пошаговое описание алгоритма приведено ниже.

1) Определение границ спектрального диапазона, вовлеченного в расчет. Сначала вычисляется обратная линейная дисперсия RLD (нм/мм) по формуле (72) для $\lambda = \lambda_c$ и периода решетки $d = 10^6/gd$ нм. Далее вычисляются спектральная ширина щели sp_w_{slit} , спектральная ширина проекции пикселя ПЗС в фокальной плоскости sp_w_{pix} , спектральный размер канала ЭОП sp_eom_w и охватываемый детектором спектральный диапазон $\Delta\lambda$ в нм:

$$sp_w_{slit} = RLD * w_{slit} , \quad (103)$$

$$sp_w_{pix} = RLD * w_{pix} * fr , \quad (104)$$

$$sp_eom_w = RLD * 1.0/res , \quad (105)$$

$$\Delta\lambda = n_{pix} * sp_w_{pix} * fr . \quad (106)$$

Тогда границы спектрального диапазона в нм вычисляются, как:

$$\lambda_{low} = \lambda_c - \Delta\lambda/2 , \quad (107)$$

$$\lambda_{up} = \lambda_c + \Delta\lambda/2 . \quad (108)$$

Если аппаратная функция имеет ненулевую ширину (например, задается как свертка (101)), то для корректного расчета ее свертки со спектром необходимо расширить спектральный диапазон на ширину области, в которой аппаратная функция отлична от 0:

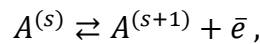
$$\lambda'_{low} = \lambda_{low} - \Delta\lambda_1/2 - \Delta\lambda_2/2 - sp_w_{pix}/2 , \quad (109)$$

$$\lambda'_{up} = \lambda_{up} + \Delta\lambda_1/2 + \Delta\lambda_2/2 + sp_w_{pix}/2 , \quad (110)$$

где $\Delta\lambda_1$ и $\Delta\lambda_2$ – ширины диапазонов аппаратных функций спектрографа и ЭОП, в которых эти функции не равны 0. Ширина $\Delta\lambda_1$ рассчитывается как сумма sp_w_slit и ширины дифракционной функции на действующем отверстии (74), заданной до 4-го дифракционного минимума ($N\nu = 4\pi$). Ширина $\Delta\lambda_2$ – как сумма sp_eom_w и спектральной ширины основания треугольной функции ($200*sp_w_pix$), входящей в функцию ЭОП (102) (см. разд. 4.1). Если задать функцию ЭОП как Лоренцеву, будет использоваться пороговое значение eps для определения ширины $\Delta\lambda_2$ (должно выполняться условие $L(\lambda_0 + \Delta\lambda_2) / L(\lambda_0) < eps$).

2) Извлечение из базы данных необходимых для расчета параметров энергетических уровней частиц, а также спектральных линий в диапазоне $[\lambda'_{low}; \lambda'_{up}]$. Для этого использовалась библиотека С-коннектора для MySQL, позволяющая составлять запросы к базе данных на языке SQL.

3) Расчет сумм по состояниям для каждой частицы по формуле (9) и относительного содержания атомов и ионов для каждого элемента (распределения по ионным состояниям) из уравнения Саха (13). Для этого рассмотрим равновесие:



где A – символ элемента, s – степень ионизации. По уравнению Саха (13) на первом шаге ($s = 0$) рассчитывается отношение $a_1/a_0 = b_0$, где a_1 , a_0 – плотность однократно ионизованных заряженных и нейтральных частиц элемента A , соответственно. Далее аналогично вычисляется b_1 и т. д. до ионизационного состояния n (b_{n-1}). В итоге содержание ионов каждого вида выражается через a_0 :

$$\begin{aligned} a_1 &= b_0 a_0, \\ a_2 &= b_1 a_1 = b_1 b_0 a_0, \\ &\dots \\ a_n &= b_{n-1} b_{n-2} \dots b_1 b_0 a_0 = a_0 \prod_{j=0}^{n-1} b_j. \end{aligned} \quad (111)$$

Просуммировав левые и правые части уравнений, получим:

$$\sum_{i=1}^n a_i = a_0 \sum_{i=1}^n \left(\prod_{j=0}^{i-1} b_j \right) = n_k - a_0, \quad (112)$$

где n_k – плотность частиц элемента k в плазме. Тогда относительное содержание атомов равно:

$$\beta_0 = \frac{a_0}{n_k} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\prod_{j=0}^{i-1} b_j \right) + 1}, \quad (113)$$

после чего последовательно вычисляются относительные содержания ионов β_n :

$$\beta_n = \beta_0 \prod_{j=0}^{n-1} b_j. \quad (114)$$

4) Расчет числа частиц N_k в плазме элемента k , объема плазмы V , плотности частиц $n_k = N_k/V$ и длины оптического пути l . Для этого используется уравнение электронейтральности плазмы:

$$Vn_e = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^{J_k} j\beta_j N_k, \quad (115)$$

где j – заряд иона, а N_k вычисляется, как:

$$N_k = \frac{m\omega_k}{M_k} N_A, \quad (116)$$

где M_k – молярная масса элемента (г/моль), N_A – постоянная Авогадро. Мы использовали простейшую геометрическую модель для плазмы – куб с длиной ребра l . Окончательно для объема V (см³) имеем:

$$V = \frac{mN_A}{n_e} \sum_{k=1}^K \left(\frac{\omega_k}{M_k} \sum_{j=1}^{J_k} j\beta_j \right) = l^3. \quad (117)$$

Для расчета транспорта излучения использовался только малый элемент объема этого куба – стержень длиной $l = V^{1/3}$ и поперечным сечением $dS = d(l^2) = 2ldl$, излучение от каждого элементарного объема $dldS = 2l(dl)^2$ которого изотропно. Мы не учитывали излучение от остальных элементов объема куба, поэтому геометрическая модель условна (можно использовать и сферу, и цилиндр, или другое тело, объем которого выражается через l).

5) Расчет по распределению Больцмана (8) относительной заселенности энергетических уровней частиц, интегральной излучательной способности спектральных линий ($\mathcal{E} = \varepsilon * V$, для ε см. формулу (37)) по всему объема плазмы (Вт/ср), поиск максимального значения \mathcal{E} в диапазоне. Самопоглощением на этом этапе мы пренебрегаем. Для $\mathcal{E}^{(k,s,i)}$ имеем:

$$\mathcal{E}^{(k,s,i)} = \frac{\Delta E_{ij}^{(k,s)} q_e}{4\pi} A_{ij}^{(k,s)} \beta^{(k,s)} N^{(k)} \frac{g_i^{(k,s)}}{Z^{(k,s)}(T)} e^{-\frac{E_i^{(k,s)}}{T}}, \quad (118)$$

где индексы k и s обозначают элемент и его ионное состояние, соответственно, а i и j – индексы верхнего и нижнего энергетических уровней перехода, соответственно, E_i, E_j – энергии уровней в эВ, g_i, g_j – статистические веса уровней, q_e – заряд электрона (Кл), A_{ij} – коэффициент Эйнштейна для спонтанного испускания (с⁻¹), T – температура в эВ. Среди рассчитанных значений находится \mathcal{E}_{MAX} .

б) Расчет собственных контуров спектральных линий $P(\lambda)$, нм⁻¹. При выполнении условия $\mathcal{E}^{(k,s,i)}/\mathcal{E}_{MAX} > eps/10$ (меньшее пороговое значение учитывает возможное поглощение испускаемой энергии \mathcal{E}_{MAX}) для линии рассчитываются её доплеровская, столкновительная,

штарковская ширины и штарковский сдвиг по формулам (56), (48), (51) и (52), соответственно. Мы пренебрегаем естественным уширением, а также вкладом взаимодействий с ионами в штарковские ширины и контуры штарковского уширения. Доплеровская ширина включается в Гауссову компоненту контура Фойгта (57), а ударная и штарковская – в Лоренцеву:

$$\begin{cases} w_G = w_D \\ w_L = w_C + w_{St} \\ \lambda'_0 = \lambda_0 + d_{St} \\ P(\lambda) = Voigt(w_L, w_G) \end{cases} \quad (119)$$

Для ускорения алгоритма мы рассчитывали только половину контура в силу его симметрии, а число рассчитываемых точек ограничивали значением $eps: P(\lambda) / P(\lambda_0) > eps$. Для линий с неизвестными штарковскими параметрами использовались предварительно рассчитанные для каждого элемента контуры при центральной длине волны λ_c диапазона и значениях штарковских параметров по умолчанию. Для линий с известными значениями контур пересчитывался. Данный подход позволял избежать вычисления контура для каждой линии, что существенно ускорило расчеты. Было определено, что при расчете интеграла Фойгта (57) пределы интегрирования $[-5; 5]$ обеспечивают относительную погрешность менее 10^{-12} при различных соотношениях w_G / w_L . Наилучшая скорость расчетов в сочетании с точностью достигалась при использовании простого метода трапеций [179] с уменьшением шага интегрирования на каждой итерации в 2 раза до достижения заданной сходимости eps .

7) Расчет транспорта излучения и эмиссионного спектра в диапазоне $[\lambda'_{low}; \lambda'_{up}]$. В программе реализовано несколько вариантов расчета спектра. В первом случае без учета самопоглощения интегральная мощность излучения каждой линии (п. 5) умножается на значение собственного контура на соответствующей длине волны, а конечный спектр в единицах Вт/(ср*нм) представляет из себя сумму полученных таким образом контуров:

$$S(\lambda) = \sum_{k,s,i} \mathcal{E}^{(k,s,i)} P^{(k,s,i)}(\lambda) . \quad (120)$$

Во втором варианте, с учетом самопоглощения или без, рассчитывается спектральная плотность мощности (спектральная яркость), излучаемая единичным элементом поверхности лазерного факела. Спектральная яркость поверхности источника $b(\lambda)$ в направлении наблюдения y , перпендикулярном к поверхности источника, в предположении, что излучение элементарного объема изотропно во всех направлениях и при распространении от каждой точки источника до его поверхности испытывает поглощение, может быть представлена, как [180]:

$$b(\lambda) = \int_0^{y_0} \varepsilon_\lambda(y) e^{-\int_y^{y_0} k(\lambda, y') dy'} dy , \quad (121)$$

где y_0 – длина источника вдоль направления наблюдения, ε_λ – спектральный коэффициент испускания (Вт/(ср*м³*м)), а $k(\lambda)$ – коэффициент поглощения (м⁻¹) плазмы:

$$\varepsilon_\lambda = \sum_{k,s,i} \frac{\varepsilon^{(k,s,i)}}{V} P^{(k,s,i)}(\lambda), \quad (122)$$

$$\kappa(\lambda) = \sum_{k,s,i} \frac{\lambda_0^4}{8\pi c} A_{ij}^{(k,s)} \beta^{(k,s)} \frac{N^{(k)}}{V} \frac{g_i^{(k,s)}}{Z^{(k,s)}(T)} \left(e^{-\frac{E_j^{(k,s)}}{T}} - e^{-\frac{E_i^{(k,s)}}{T}} \right) P^{(k,s,i)}(\lambda). \quad (123)$$

В последних двух выражениях все величины, кроме E и T (в Эв), приводились к единицам СИ. Вывод выражения для $\kappa(\lambda)$ представлен в разделе 2.1.3 (см. формулы (34), (35), (38)). Для простой модели однородного источника излучения в виде стержня длиной l (см. п. 4) $y_0 = l$ коэффициенты ε_λ и $\kappa(\lambda)$ не зависят от координаты y , поэтому выражение (121) может быть легко проинтегрировано аналитически:

$$b(\lambda) = \frac{\varepsilon_\lambda}{\kappa(\lambda)} (1 - e^{-\kappa(\lambda)l}) = S(\lambda). \quad (124)$$

Это выражение использовалось для расчета спектра $S(\lambda)$ в единицах Вт/(ср*мм²*нм) с учетом самопоглощения. Если пренебречь самопоглощением ($\kappa(\lambda) \rightarrow 0$), то $b(\lambda) = \varepsilon_\lambda l$.

8) Свертка спектра аппаратной функцией спектрометра:

$$S_C(\lambda) = \int_{-(\Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2)/2}^{(\Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2)/2} P_{Inst}(a) S(\lambda - a) da, \quad (125)$$

9) Дискретизация спектра по длинам волн в соответствии со спектральной шириной пикселя ПЗС:

$$S_{CP}(\lambda_n) = \frac{1}{sp_wpix} \int_{\lambda_{low} + n \cdot sp_wpix}^{\lambda_{low} + (n+1) \cdot sp_wpix} S_C(\lambda) d\lambda, \quad (126)$$

где n – целое и $n \in [0; n_pix - 1]$.

10) Приведение спектра к заданной разрядности АЦП ($bits$) (дискретизация по интенсивности):

$$S_{CPD}(\lambda_n) = \left\lfloor \frac{S_{CP}(\lambda_n)}{\max_{\lambda_n} (S_{CP}(\lambda_n)) / 2^{bits}} + 0.5 \right\rfloor * \max_{\lambda_n} (S_{CP}(\lambda_n)) / 2^{bits}, \quad (127)$$

Квадратные скобки означают операцию взятия целой части от числа.

4.3 Алгоритм автоматической идентификации эмиссионных линий

Мы не ставили задачи измерения абсолютной интенсивности в спектрах лазерной плазмы, а только осуществляли коррекцию экспериментальных спектров на относительную спектральную чувствительность измерительной системы (п. 3.3.4). Поэтому между модельным и экспериментальным спектром может наблюдаться только корреляция. Основная идея, заложенная в наш алгоритм идентификации, состояла в определении пары наиболее коррелированных экспериментального и модельного спектров при вариации в расчетах параметров возбуждения в лазерной плазме (T, n_e), а также испаренной массы m . После этого проводили идентификацию пиков в “лучшем” модельном спектре и сопоставляли их с экспериментально наблюдаемыми пиками. Под пиком мы понимали участок спектра с наличием локального максимума в диапазоне длин волн между двумя соседними точками локального минимума (Рисунок 34). Для идентификации пика использовались данные моделирования по интенсивности линий, вовлеченных с процедуру конволюции (“выгрузка”). В выгрузку включались элемент, ионное состояние, длина волны перехода и интенсивность спектрального контура линии в максимуме (его высота) $b_j(\lambda_{0,j})$, рассчитанная отдельно для каждой линии по формуле (124). Процедура идентификации пиков в модельном спектре состояла из нескольких этапов:

- 1) Поиск пиков и ограничивающих их область точек.
- 2) Исключение из рассмотрения малоинтенсивных пиков, отношение высоты которых к максимальной интенсивности в модельном спектре не превышает отношения уровня шумов ($3*s_b$) к максимальной интенсивности в экспериментальном спектре:

$$\frac{H_i}{\max_{\lambda_n}(S_{CPD}(\lambda_n))} > \frac{3s_b}{\max_{\lambda_n}(S_{exper}(\lambda_n))}. \quad (128)$$

Величина $3*s_b$, в общем случае, может быть задана на усмотрение пользователя. Высота H_i для пика i рассчитывалась с учетом базовой линии, проходящей через ограничивающие область пика точки локальных минимумов:

$$H_i = S_{CPD}(\lambda_{max,i}) - 0.5 * (S_{CPD}(\lambda_{min,i}) + S_{CPD}(\lambda_{min,i+1})). \quad (129)$$

- 3) Отнесение к пику i линий, попадающих в его спектральную область ($\lambda_{0,j} \in [\lambda_{min,i}; \lambda_{min,i+1}]$). Линии относили к пику, если отношение высоты их собственного контура $b_j(\lambda_{0,j})$ к максимальной из области пика $b_{max,j}(\lambda_{0,j})$ было больше или равно заданному пользователем значению $\alpha \in [0; 1]$, т.е. $b_j(\lambda_{0,j})/b_{max,j}(\lambda_{0,j}) \geq \alpha$. Таким образом, если задано $\alpha = 1$, то к пику относили только 1 линию с максимальным значением $b_j(\lambda_{0,j})$, а если $\alpha = 0$ – все линии,

включенные в процедуру конволюции и попадающие в область пика. Пользователь должен устанавливать значение α в зависимости от своих требований к полноте идентификации.

4) Оценка вклада каждой отнесенной к пику i линии в интегральную интенсивность пика. Величина вклада рассчитывается для линий, попадающих в область пика, по формуле:

$$\begin{cases} \omega_j = b_j(\lambda_{0,j}) / \sum_j b_j(\lambda_{0,j}) \\ \lambda_{0,j} \in [\lambda_{min,i}; \lambda_{min,i+1}] \end{cases} \quad (130)$$

На рисунке 34 показана область пика с длиной волны в максимуме 270.90 нм в спектре нержавеющей стали С9 (Таблица 7), внутри нее красным цветом отмечены линии, приписанные к пику при значении $\alpha = 0.2$, а зеленым – не удовлетворяющие критерию из п. 3). В результате идентификации спектра мы получали таблицу, в которой указывались номер пика, длина волны, соответствующая его максимальной интенсивности, и линии, отнесенные к нему, с указанием оценки их вклада в интегральную интенсивность пика.

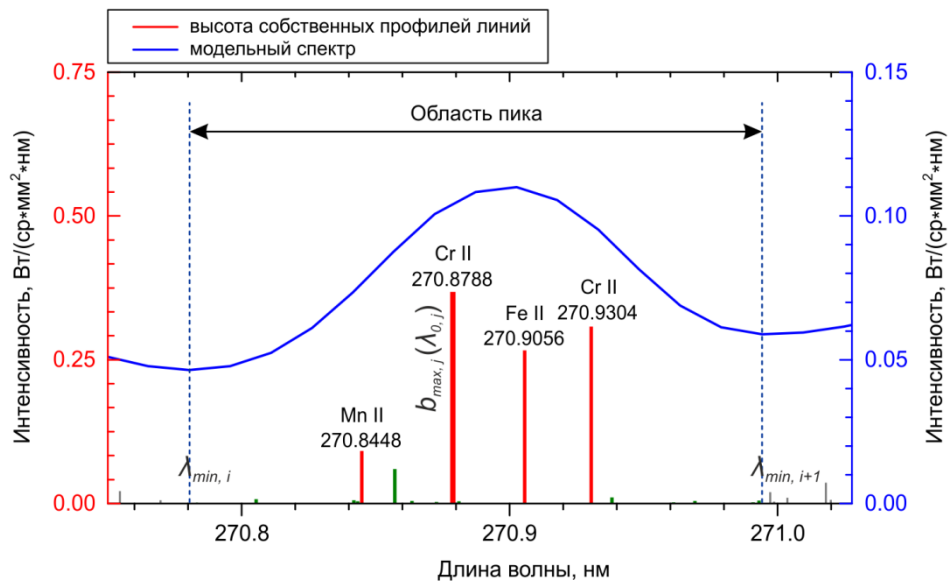


Рисунок 34. Идентифицированные линии (красные) для пика с длиной волны в максимуме 270.90 нм при $\alpha = 0.2$ в модельном спектре стали С9 ($T = 1.05$ эВ, $\log(n_e, \text{см}^{-3}) = 17.3$, $l = 0.295$ мм).

4.4 Идентификация эмиссионных линий в спектрах сталей

4.4.1 Корреляция экспериментальных и модельных спектров сталей

Мы применили наш подход к автоматической идентификации линий к спектрам лазерно-индуцированной плазмы низколегированных высокоуглеродистых сталей (на примере образца УГ112, Таблица 8) и высоколегированных сталей (на примере образца С9, Таблица 7). Спектры регистрировались в трех спектральных диапазонах: в области 265 нм, 400 нм и 538 нм. В УФ области преобладают линии однозарядного иона железа, в видимой – атомные линии, что позволяет сравнить, при каких условиях возбуждения при моделировании достигается наилучшая корреляция с экспериментальными спектрами атомов и ионов в лазерной плазме. В диапазоне 538 нм находится большое количество высоколежащих линий атомного железа с известными Штарковскими параметрами [177], определенными экспериментально, причем ширины и сдвиги линий достаточно велики: например, FWHM ~ 0.145 нм для линии Fe I 538.337 нм при $N_e = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $T = 0.75 \text{ эВ}$, а сдвиг в синюю область – ~0.03 нм. Это означает, что электронная плотность при моделировании будет существенно влиять на корреляцию, чем в двух других диапазонах, так как в них штарковские параметры для линий железа либо неизвестны (400 нм), либо малы (265 нм, FWHM ~ 0.004-0.007 нм для ионных линий железа при $n_e = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $T = 1.2 \text{ эВ}$ [61, 62]).

Условия абляции были следующими: использовался лазер №1 с кольцевой модовой структурой пучка (Таблица 2), длина волны испаряющего излучения $\lambda = 532 \text{ нм}$, энергия в импульсе $E = 50 \text{ мДж/имп}$, частота следования импульсов 5 Гц, фокусировка лазерного пучка на 6 мм под поверхность образца, диаметр пятна на поверхности ~0.3 мм, площадь пятна $7.07 \times 10^{-4} \text{ см}^2$, плотность мощности ~12 ГВт/см². Измерения проводили при задержках регистрации 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 14 мкс при постоянном стробе 0.25 мкс, избегая блюминга на ПЗС посредством регулировки напряжения на МКП. При конкретной задержке измерения проводились в одной точке образца, использовалось 5 очищающих лазерных импульсов и далее регистрировалось 10 спектров с накоплением сигнала от 5 импульсов, т.е. на 1 точку суммарно приходилось 55 лазерных импульсов. Для достижения наилучшего разрешения использовалась минимально доступная ширина входной щели спектрографа – 25 мкм. Изображение центральной части плазмы полностью проецировалось на входную щель спектрографа, а получаемая фотография спектра полностью бинировалась по вертикали. Таким образом, мы получали пространственно-интегрированный спектр центрального слоя плазменного факела, проходящего через ось плазмы, совпадающей с осью лазерного пучка. Данные обрабатывались в соответствии с процедурой, описанной в пп. 3.2.2, базовая линия не вычиталась. Для удаления

выбросов по критерию Граббса использовались выборки данных 10 параллельных измерений, состоящие из максимальных интенсивностей в диапазонах 265 и 538 нм, а в диапазоне 400 нм использовались значения интенсивности на длине волны линии Fe I 411.854 нм. Выбросы в сериях измерений в большинстве случаев отсутствовали, или их число не превышало 1. Из усредненных спектров вычитался фон как минимальное значение интенсивности в диапазоне (грубая коррекция непрерывного фона плазмы). Итоговые усредненные экспериментальные спектры для разных задержек регистрации коррелировали с модельными спектрами.

Для моделирования спектров образцов УГ112 и С9 десятичный логарифм электронной плотности, выраженной в см^{-3} , варьировали в диапазоне 16-18.3 с шагом 0.1, а температуру – в диапазоне 0.4-1.5 эВ с шагом 0.05 эВ. Параметр испаряемой массы m был подобран эмпирически, и для всех температур и электронных плотностей был одинаков и равен 0.5×10^{-9} г. При этом вычисляемая по формуле (117) длина оптического пути l варьировалась в зависимости от условий возбуждения. В расчет для образца УГ112 были включены 15 элементов (C, Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zr, Mo, W), для С9 – 14 (C, Al, Si, P, S, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Sn). При моделировании массовая доля железа в образцах вычислялась как разность единицы и суммы массовых долей всех аттестованных элементов. Порог *eps* для исключения слабых линий из процедуры конволюции был задан равным 10^{-5} . Приоритет при выборе вероятностей переходов для расчетов имела база данных Kurucz. Необходимые параметры спектрографа и детектора были выставлены в соответствии с таблицами 2 и 3, а также разд. 4.1. Среднее время расчета одного спектра в диапазонах 265 и 400 нм составляло 0.3 с, в диапазоне 538 нм – 0.8 с (на компьютере из таблицы 2).

В диапазоне 255.1 – 276.3 нм штарковский параметр уширения линий (FWHM) по умолчанию был установлен равным 0.006×10^{-17} нм*см³ (штарковское уширение 0.006 нм при $n_e = 10^{17}$ см⁻³) в соответствии с экспериментально определенными в лазерной плазме значениями для линий Fe II [61, 62] при $T \sim 1.2$ эВ. Мы не задавали этот параметр отдельно для каждой линии Fe II, так как вариация его значения в пределах $(0.004-0.007) \times 10^{-17}$ нм*см³ [61, 62] не будет вызывать существенного изменения полной ширины линий с учетом инструментальной $\text{FWHM}_{instr} \sim 0.06$ нм при 265 нм в заданном нами диапазоне модельных электронных плотностей. На самых ранних временах наблюдения лазерного факела (1 мкс) модельная электронная плотность, обеспечивающая высокую корреляцию между модельным и экспериментальным спектром, составляла $\sim 8 \times 10^{17}$ см⁻³; при этом разница в полных ширинах составляет 26 %. Для бóльших задержек значения n_e и разница ширин будут еще меньше, и мы ею пренебрегли. В диапазоне 392.6 – 412.2 нм штарковский параметр уширения линий по умолчанию был установлен равным 0.012×10^{-17} нм*см³. Это значение было ранее определено в лаборатории для линии железа Fe I 404.5812 нм из

мультиплета a^3F -у $^3F^\circ$ [94], как и используемые при моделировании параметры Штарковского уширения для линий марганца из диапазона 403-406 нм для мультиплетов $a^6S - z^6P^\circ$ и $a^6D - z^6D^\circ$ [94]. В диапазоне 529.3 – 546.9 нм в базу данных из обзора [177] было добавлено множество штарковских параметров для спектральных линий Fe I из мультиплетов $z^5G^\circ - e^5H$, $z^3G^\circ - e^3H$, $z^5G^\circ - f^5G$ [94]: были внесены электронные ударные ширины для разных температур, определенные экспериментально при различных условиях возбуждения в газоразрядной трубке [178], и смещения, определенные в лазерной плазме. Для линий вышеперечисленных мультиплетов Fe I, у которых штарковские параметры не были измерены отдельно, использовались известные параметры какой-либо линии из того же мультиплета. Эта линия выбиралась так, чтобы соотношения ширин наиболее точно соотносились с экспериментом. Мы пренебрегли влиянием температуры на параметр штарковского уширения, используя его значение при $T = 8697$ К (~ 0.75 эВ) для линии 538.337 нм и ближайшие по температуре значения для других линий. Штарковский параметр уширения линий по умолчанию в данном диапазоне был установлен равным 0.036×10^{-17} нм*см³. Штарковские смещения по умолчанию во всех спектральных диапазонах всегда были равны 0.

При построении корреляций между модельными и экспериментальными спектрами очень важно точно откалибровать спектральный диапазон по длинам волн. Для калибровки мы использовали линии железа в спектрах лазерной плазмы стали УГ112 или чистого железа, зарегистрированных при больших задержках (≥ 7 мкс) для минимизации штарковского уширения и получения тонких изолированных линий. В диапазоне 538 нм линии, подверженные штарковскому сдвигу, в калибровку не включались. При моделировании мы предполагали, что обратная линейная дисперсия внутри одного спектрального диапазона не изменяется. Однако при использовании линейной калибровки по экспериментальным спектрам мы наблюдали систематические отклонения от нулевого значения в графиках остатков как на краях, так и в центре спектрального диапазона (Рисунок 35а). Отклонения превышали спектральную ширину 1 (~ 0.014 нм при $\lambda = 400$ нм) или даже 2 пикселей, в то время как они должны быть, по крайней мере, в 2 раза меньше в случае изолированной линии с симметричным контуром. Причины отклонений заключаются в том, что дисперсия значимо изменяется внутри регистрируемого диапазона при фиксированном положении решетки. Действительно, при изменении длины волны изменяется угол отражения пучка света от дифракционной решетки, и, соответственно, изменяются λ и угол α в формуле (72) для обратной линейной дисперсии. Кроме этого, фокальную поверхность спектрографа нельзя считать плоской при линейном размере нашего детектора ~ 13.6 мм. В результате этого возникают aberrации при регистрации спектров в горизонтальной плоскости, которые могут влиять не только на дисперсию, но и на ширину спектральных линий. При калибровке квадратичной

зависимостью отклонения в графике остатков становились случайными (Рисунок 35б), поэтому мы использовали ее в дальнейшем. Некоторые остатки немного превышали 0.5 от спектральной ширины пикселя (>0.007 нм), что допустимо, так как отклонения в длину волны вносит не только интегрирование спектра пикселем ПЗС, но и каналом МКП, и они сопоставимы по размерам. Чтобы привести модельные и экспериментальные значения интенсивности к одной шкале длин волн, мы проводили линейную интерполяцию откалиброванного экспериментального спектра в диапазоне модельных длин волн с сохранением исходного числа точек (1390) в спектре. Центр спектрального диапазона при моделировании устанавливался так, чтобы длины волн крайних точек были максимально близки к соответствующим экспериментальным значениям.

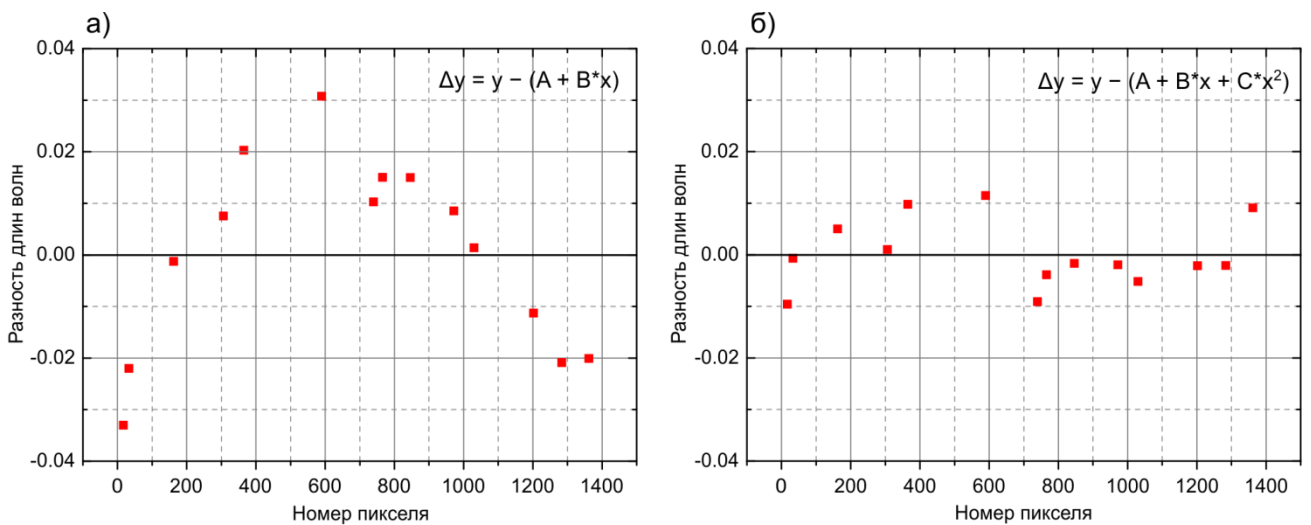


Рисунок 35. Графики остатков при калибровке спектрального диапазона в области 400 нм линейной (а) и квадратичной зависимостью (б).

Для выявления наиболее коррелированного с экспериментальным модельного спектра мы использовали не само значение коэффициента корреляции r , а параметр f для наглядности:

$$f = \frac{1 + r}{1 - r}. \quad (131)$$

В дальнейшем мы будем называть модельный спектр, для которого достигается максимальное значение f , и соответствующие ему условия возбуждения (температуру и электронную плотность) наилучшими.

В диапазоне 265 нм в экспериментальных спектрах наблюдается систематическое смещение в синюю область всех линий Fe II из мультиплета $a^6D - z^6D^o$ [94] и некоторых других на ~ 1 пикс. (~ 0.015 нм, Рисунок 38) относительно модельного спектра. Данные по штарковскому смещению этих линий в литературе отсутствуют, а наши измерения могут иметь погрешность вплоть до 1 пикселя в худшем случае. Чтобы исключить влияние данного фактора на коэффициент корреляции r , мы увеличили значения длин волн в экспериментальном спектре

УГ112 в области 256.923 – 263.447 нм на величину 1 спектральной ширины пикселя, а для С9 – в области 258.359 – 263.447 нм. Зависимость f от значений электронной плотности и температуры возбуждения в лазерной плазме при корреляции модельных спектров образца УГ112 с экспериментальным спектром, полученным при задержке регистрации 4 мкс, изображена на рисунке 36. Для построения наиболее полной картины зависимости мы специально расширили диапазон модельных температур до 2.5 эВ. Глобальный максимум зависимости $f(\lg(n_e), T)$ явно выделяется, позволяя выявить наилучшие условия возбуждения при моделировании. Проекция части данной поверхности в диапазоне температур 0.6 – 2.0 эВ в плоскость $\lg(n_e) - T$ в виде цветовой карты, отражающей значение f , изображена на рисунке 37.

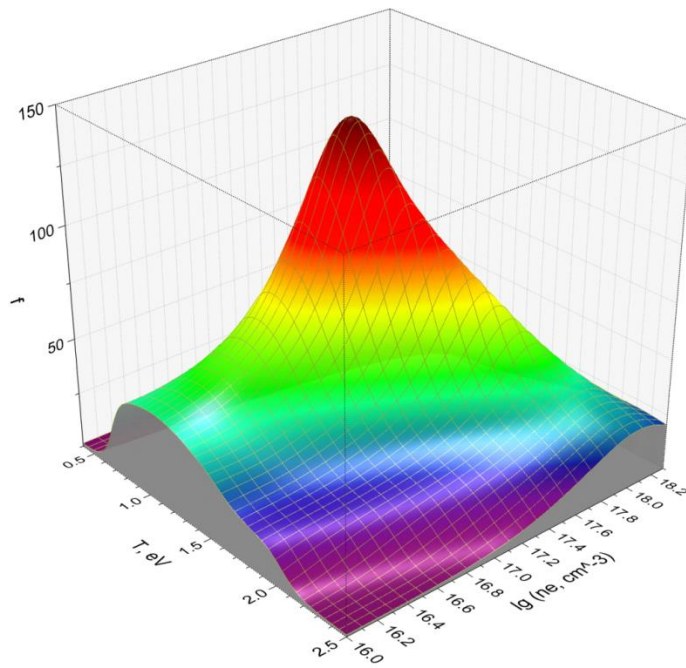


Рисунок 36. Изменение меры корреляции f экспериментального (задержка регистрации 4 мкс) и модельных спектров лазерной плазмы образца стали УГ112 в диапазоне 265.45 – 276.33 нм при вариации условий возбуждения при моделировании.

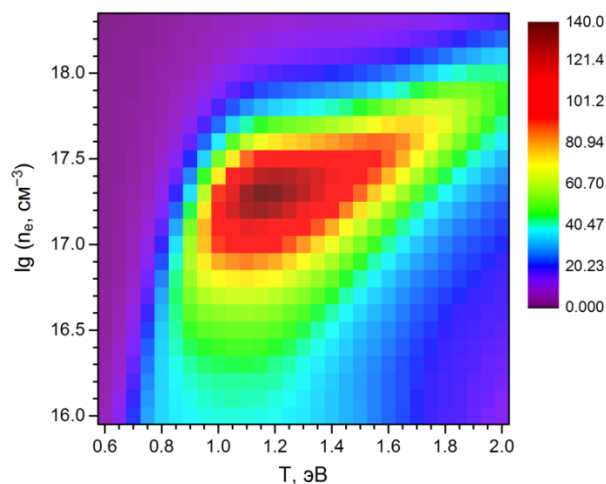


Рисунок 37. Цветовая карта, отражающая изменение значения f на рисунке 36.

На рисунках 38, 39, 40 приведены экспериментальные спектры образцов стали УГ112 и С9 при задержке регистрации 4 мкс и наилучшие модельные спектры. В диапазоне 538 нм зелеными линиями отмечен участок спектров, вовлеченный в корреляцию. Мы исключили из корреляции два последних пика в красной области, поскольку в наилучших условиях интенсивность в модельных и экспериментальных спектрах существенно расходилась для всех времен задержки регистрации. По-видимому, это связано с точностью известных вероятностей переходов. Для интенсивной линии Fe I 545.561 нм вероятности в базах NIST и Kurucz различаются более, чем в 2 раза ($6.05e5$ в базе NIST против $1.315e6$ в базе Kurucz). Пик на длине волны 546.30 нм образуют две перекрывающиеся линии Fe I 546.296 нм и 546.328 нм мультиплета $z^3G^\circ - e^3G$ [94]. Для первой из них вероятность в базе NIST не приведена, для второй вероятности двух баз совпадают в пределах неопределенности.

Наилучшие условия возбуждения в модели оказались очень близки для низколегированной и высоколегированной стали. В диапазоне 265 нм наилучшая температура оказалась достаточно высокой (1.05 – 1.1 эВ) по сравнению с другими спектральными диапазонами (0.7 – 0.8 эВ). Наилучшая электронная плотность была не намного выше ($\sim 2 - 2.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$), чем в диапазонах 400 и 538 нм ($\sim 0.8 - 1.6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$). При этом необходимо отметить, что влияние T на интенсивность линий, по крайней мере, на порядок больше, поскольку температура находится в степени экспоненты в уравнении Саха (13) и в распределении Больцмана (8), которые определяют число излучающих частиц. Именно поэтому мы говорим, что для наилучших модельных спектров в разных диапазонах разница T велика, а n_e меняется несущественно. Скорее всего, различия в наилучших параметрах вызвано неоднородностями реальной лазерной плазмы по температуре и электронной плотности. Это также является одной из причин, которая не позволяет добиться полного совпадения пространственно-разрешенных модельных и пространственно-интегрированных экспериментальных спектров. По-видимому, в разных спектральных диапазонах мы наблюдаем спектры, сформированные разными частями плазменного факела с сильно различающимся вкладом излучения от них в итоговый спектр. В результате неоднородности плазмы по температуре и электронной плотности формируются различные концентрационные профили атомов и ионов элементов в наблюдаемом слое плазмы. Так как содержание легирующих добавок (прежде всего, хрома) с множеством интенсивных спектральных линий в высоколегированных сталях намного выше, чем в низколегированных, на их экспериментальных спектрах неоднородность плазмы сказывается сильнее, и наблюдаются большие расхождения с модельными данными.

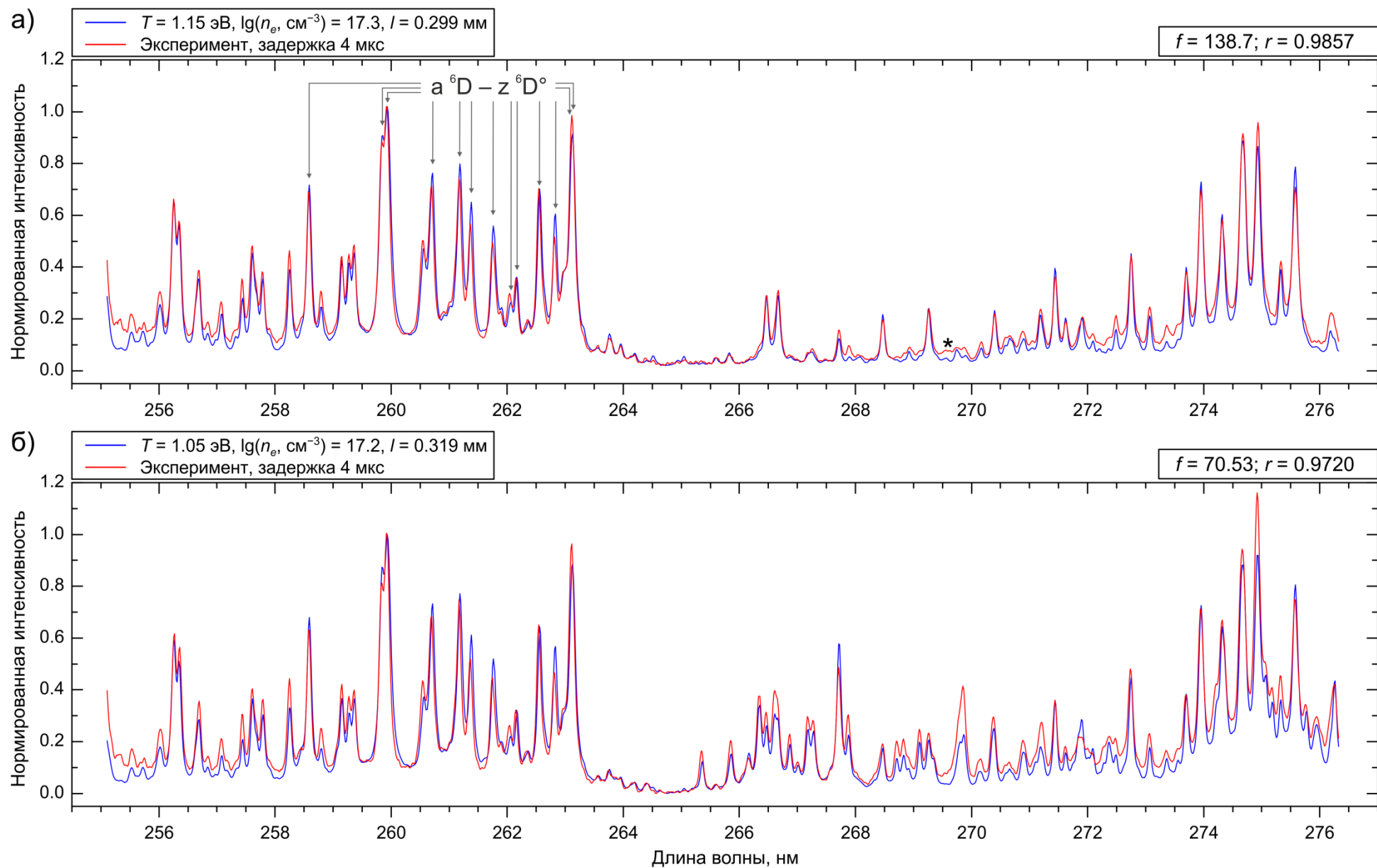


Рисунок 38. Модельные и экспериментальные спектры образцов сталей УГ112 (а) и С9 (б), нормированные на линию Fe II 259.94 нм.

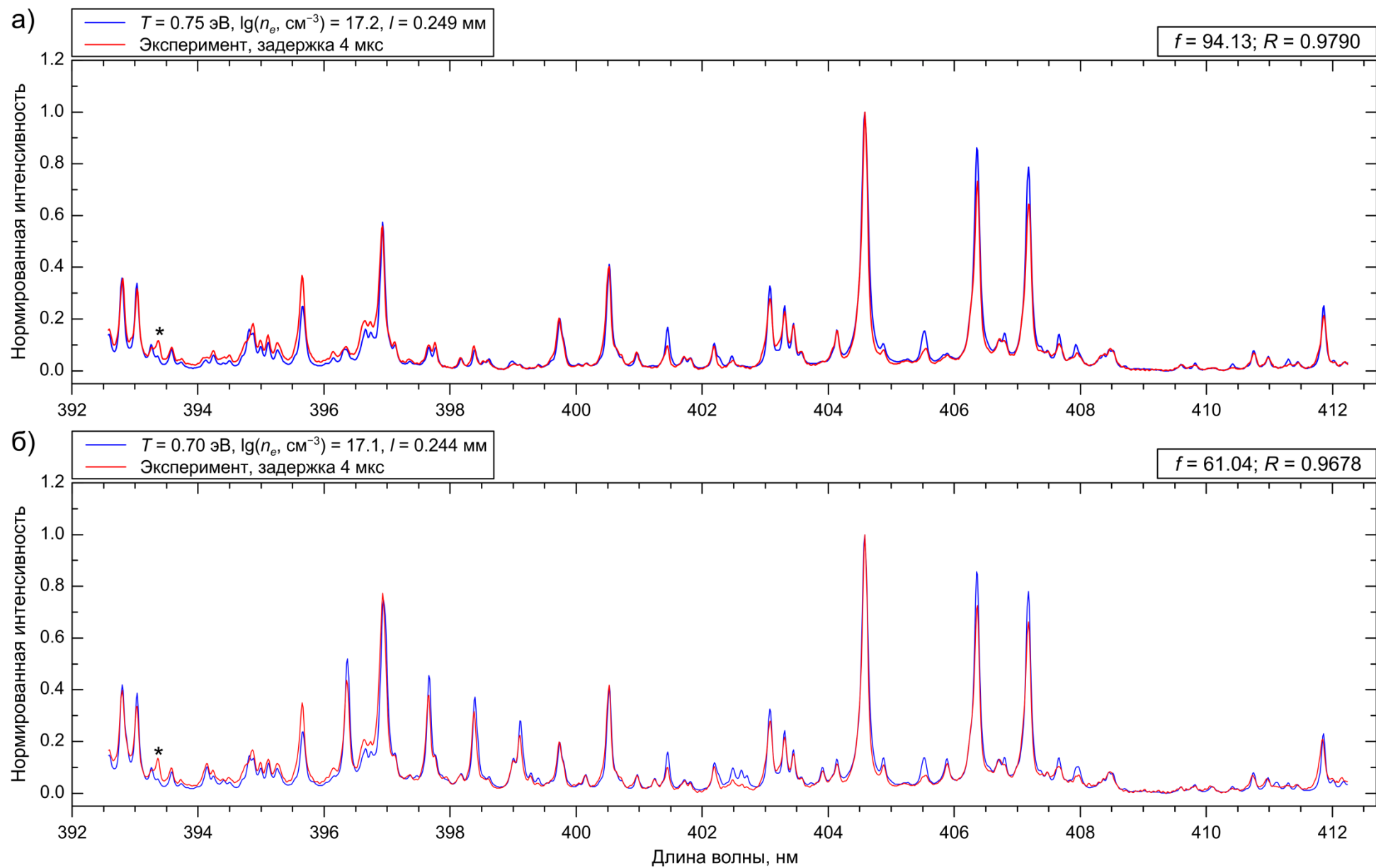


Рисунок 39. Модельные и экспериментальные спектры образцов сталей УГ112 (а) и С9 (б), нормированные на линию Fe I 404.58 нм.

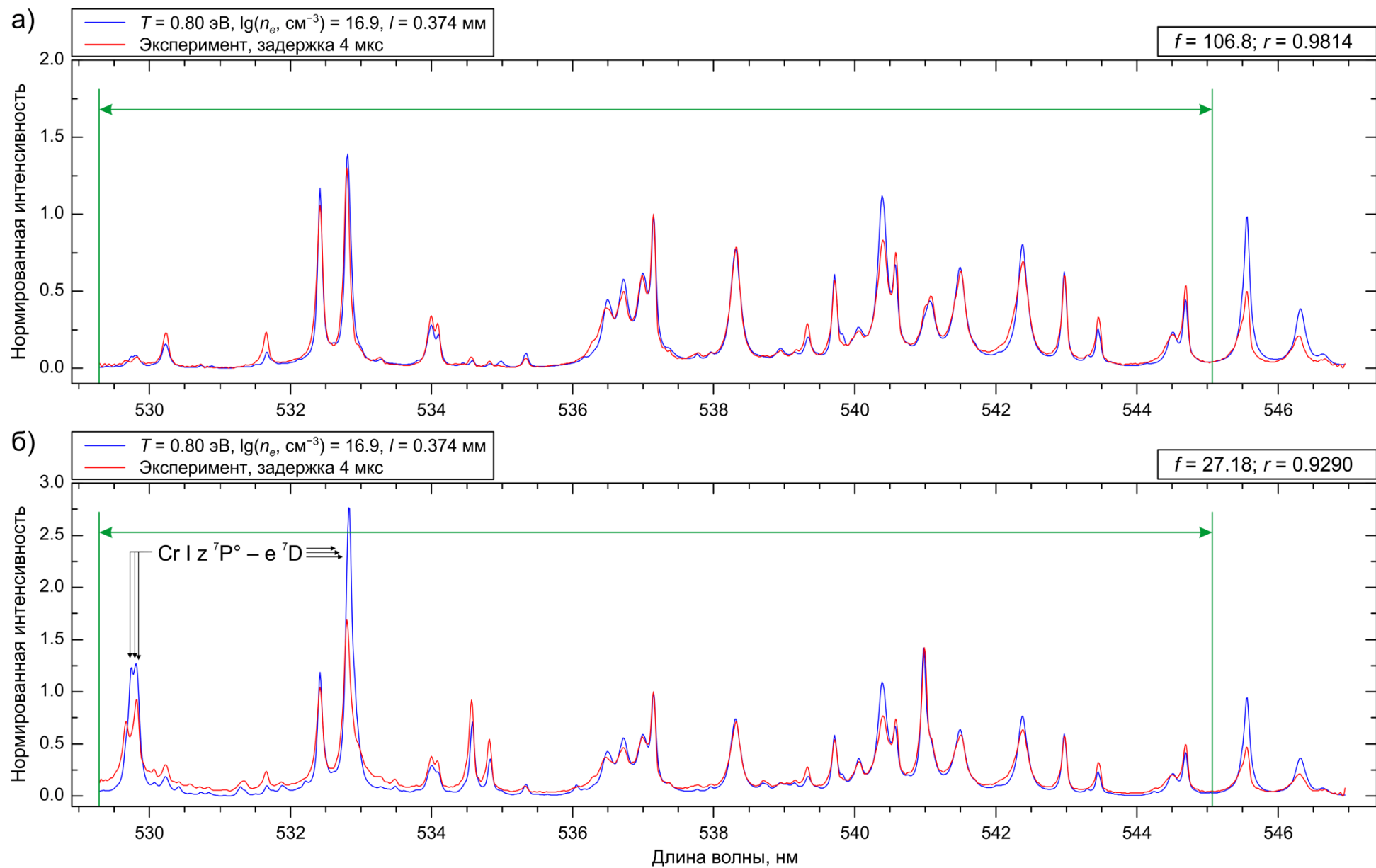


Рисунок 40. Модельные и экспериментальные спектры образцов сталей УГ112 (а) и С9 (б), нормированные на линию Fe I 537.15 нм.

4.4.2 Эволюция экспериментальных и модельных спектров во времени

Параметры лазерной плазмы сильно изменяются во времени после лазерного импульса, что сказывается на наблюдаемом эмиссионном спектре (Рисунок 41) – изменяется фоновый сигнал, соотношения линий, их ширина и иногда даже положение.

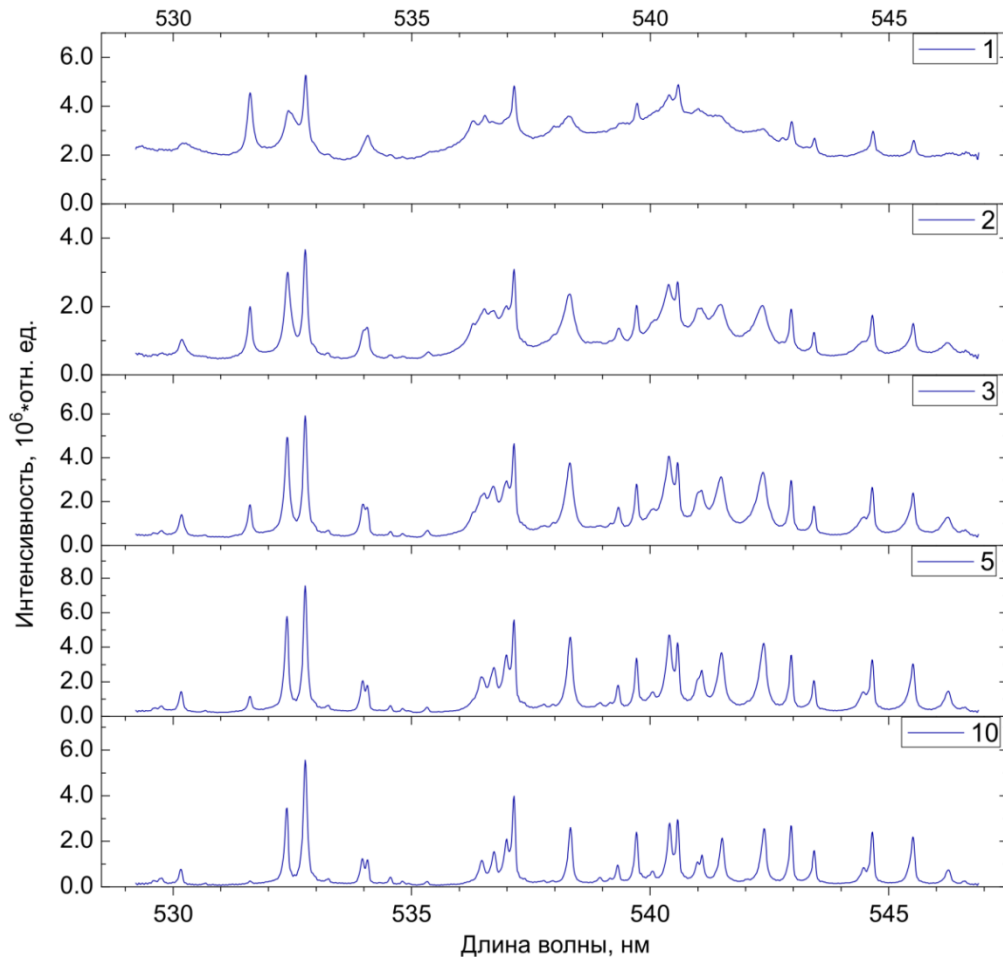


Рисунок 41. Эволюция спектров образца УГ112 во времени (задержка регистрации после лазерного импульса указана в легенде в мкс). В центре спектра – линия Fe I 538.33 нм. Значения интенсивности не сопоставимы для разных задержек, так как спектры получены при разных напряжениях на МКП.

Изучение временной эволюции экспериментально определенных и наилучших модельных условий возбуждения, а также степени корреляции спектров может помочь объяснить расхождения наилучших параметров лазерной плазмы для разных спектральных диапазонов (Рисунок 43, образец УГ112, строб для всех времен задержки – 0.25 мкс). Экспериментально температуру возбуждения определяли из зарегистрированных в диапазоне 400 нм пространственно интегрированных спектров плазмы по методу двух линий (62), используя линии железа Fe I 410.75 и 411.85 нм (Таблица 9) с высокой энергией нижнего уровня для уменьшения влияния самопоглощения. При расчетах использовались вероятности переходов линий из базы данных Kurucz [95], как и при моделировании, а для оценки неопределенности по формуле (63) использовали класс точности для вероятностей переходов из базы NIST [94].

Таблица 9. Параметры линий железа для определения температуры плазмы.

Элемент	λ_{air} , нм	A_{ki} , c^{-1} [95]	Точность [94]	Терм (ниж.)	Терм (верх.)	E_i , эВ	g_i	E_k , эВ	g_k
Fe I	410.7488	2.45E+07	В	b^3P	u^5D^o	2.832	5	5.849	3
Fe I	411.8545	5.76E+07	В	a^1H	$^1G^o$	6.583	11	3.573	13

λ_{air} – длина волны на воздухе

Экспериментальные значения электронной плотности были получены из уширения линии железа Fe I 538.33 нм (Рисунок 42а), а также линии водорода из серии Бальмера H_α 656.28 нм, которая проявляется в спектрах плазмы благодаря наличию влаги в воздухе (Рисунок 42б). В обоих случаях мы приняли, что аппаратная функция описывается контуром Лоренца с шириной (FWHM) 4 ± 0.2 пикс. (см. Рисунок 29) – это допустимое приближение для щели 25 мкм (см. Рисунок 30а1). Мы пренебрегали Допплеровским уширением для линии железа (~ 0.0048 нм при $T = 0.75$ эВ) и аппроксимировали ее контуром Лоренца. Из полученной ширины вычитали ширину аппаратной функции в нм, получали штарковскую ширину линии и определяли n_e из формулы (51). В качестве параметров w_{Sto} и n_{e0} использовались данные из обзора [177]: для задержек 2–5 мкс использовались данные при $T = 8697$ К ≈ 0.75 эВ с неопределенностью класса “А” (15 %), а для задержек 7 – 14 мкс – данные при $T = 8145$ К ≈ 0.70 эВ (“В⁺”, 23 %). Для задержки 1 мкс измерить электронную плотность не удалось из-за сильного уширения других линий железа и их полного перекрывания с линией 538.33 нм (Рисунок 41).

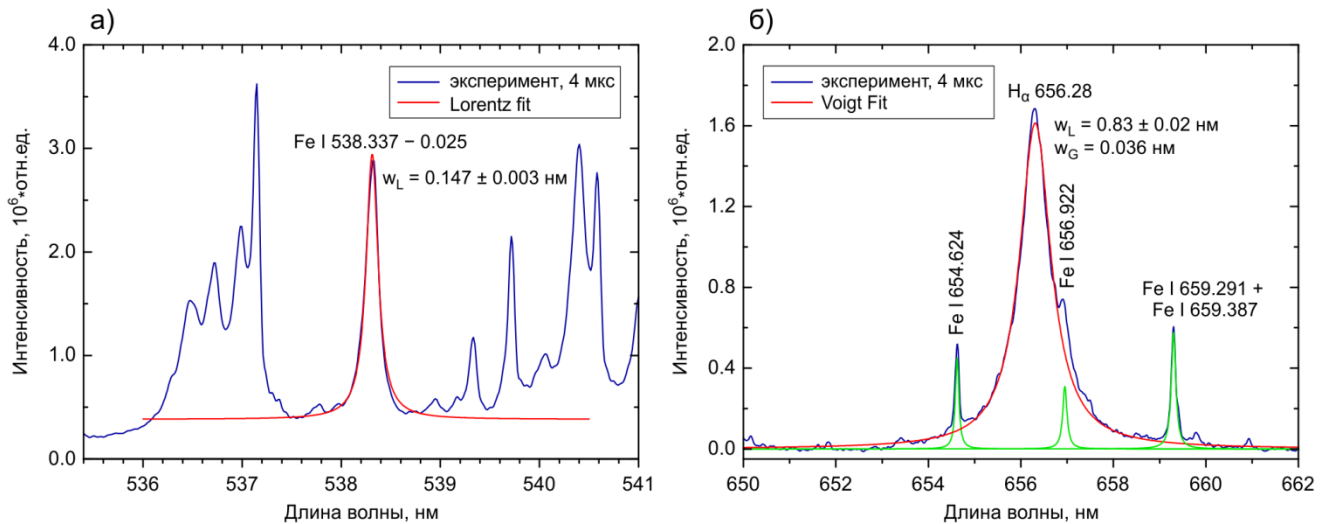


Рисунок 42. Аппроксимация экспериментальных контуров линий Fe I 538.337 нм (а), штарковский сдвиг в синюю область 0.025 нм, и H_α 656.28 нм (б).

Для определения n_e по уширению линии водорода использовались расчетные данные зависимости штарковской ширины (FWHM) от n_e из работы [181], полученные при $T = 10\,000$ К для случая нахождения атомов водорода в поле любых возмущающих ионов. Для этого данные

аппроксимировали зависимостью вида $w_{St} = a \times n_e^{2/3}$ для линейного эффекта Штарка в рамках квазистатического приближения (см. формулу (53)), и получили для w_{St} в нм:

$$w_{St} = 4.68 \times 10^{-12} n_e^{2/3}. \quad (132)$$

Контур линии водорода аппроксимировали контуром Фойгта при фиксировании Гауссовой компоненты (доплеровская ширина для водорода 0.045 нм при 10 000 К). Из полученной Лоренцевой ширины вычитали ширину аппаратной функции, получали w_{St} и вычисляли n_e по формуле (132). Эти измерения были проведены для задержек 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4 и 5 мкс. На более поздних временах линия H_α в спектрах не проявлялась. В работе [59] отмечается, что средние расхождения между расчетными и экспериментальными данными для штарковской ширины линии H_α , приведенные в [181] для диапазона электронных плотностей $5 \times 10^{22} - 2.8 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$, различаются на 7 %, что приводит к неопределенности 10 % при определении n_e по закону распространения погрешностей. Экспериментальные ширины линии H_α варьировались в диапазоне 0.68 – 2.44 нм, поэтому при расчете неопределенности n_e мы пренебрегли погрешностями определения инструментальной ширины (0.0022 нм), а также погрешностями аппроксимации контура линии (~0.015 нм).

Результаты определения экспериментальной температуры и электронной плотности и сравнение с наилучшими модельными значениями представлены на Рисунок 44.

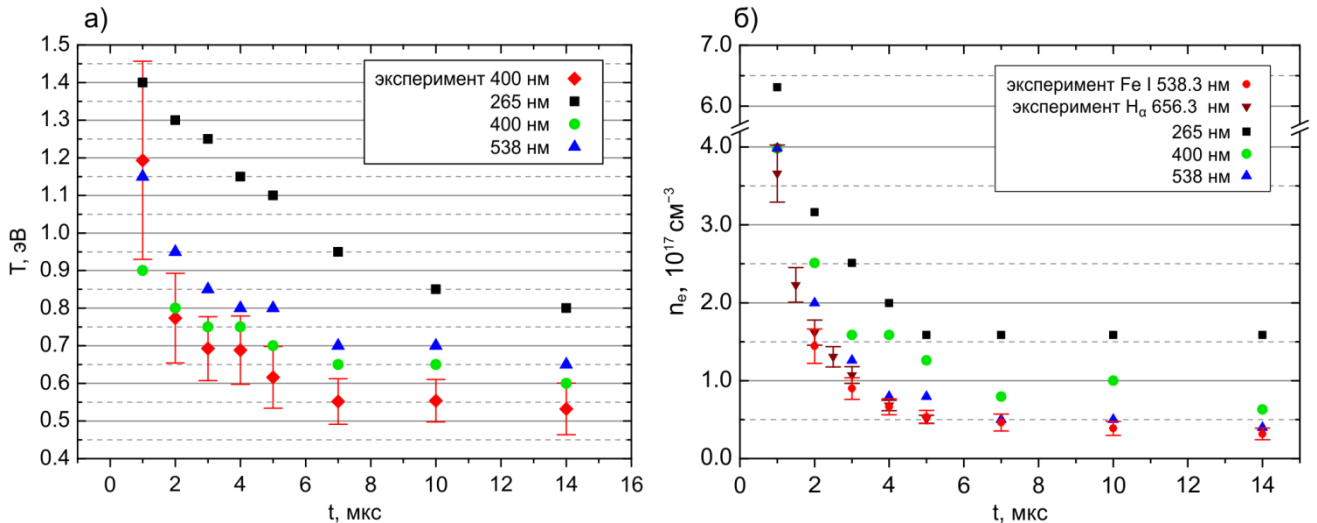


Рисунок 43. Зависимости экспериментальной и наилучшей модельной температуры (а) и электронной плотности (б) при корреляции спектров образца УГ112 от времени задержки регистрации (строб 0.25 мкс) в разных спектральных диапазонах. Доверительные интервалы соответствуют одному стандартному отклонению.

Сперва отметим, что как экспериментальные, так и наилучшие модельные температуры и электронные плотности в разных спектральных диапазонах имеют общий тренд на снижение с ростом времени задержки регистрации. В диапазонах 400 и 538 нм значения модельных и экспериментальных параметров близки, а в УФ – модельные температура и электронная

плотность существенно выше для всех времен задержки. При задержке 1 мкс максимальное значение меры корреляции f модельных и экспериментальных спектров в целом невелико (Рисунок 44), так как плазма на этих временах быстро эволюционирует, а строб при регистрации составлял 0.25 мкс, и изменением условий в плазме во времени в данном случае нельзя пренебрегать. Особенно сильно это сказывается в диапазоне 538 нм, где вариация электронной плотности влияет на штарковское уширение и смещение линий и вызывает асимметрию в контурах наблюдаемых линий при интегрировании спектров по времени.

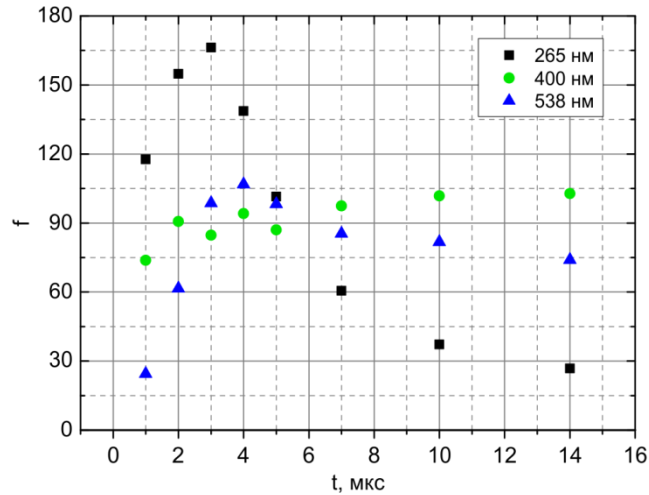


Рисунок 44. Зависимость максимума меры корреляции $f = (1 + r)/(1 - r)$ модельных спектров стали УГ112 с экспериментальными от времени задержки регистрации (строб 0.25 мкс) в разных спектральных диапазонах.

На временах 1 – 4 мкс значение f в УФ диапазоне существенно превышает его значения в видимом диапазоне. При этих временах в спектре стали УГ112 в диапазоне 265 нм идентифицируются в основном линии Fe II при почти полном отсутствии линий Fe I. На поздних временах (7 – 14 мкс), при остывании плазмы, в УФ диапазоне уже идентифицируются интенсивные линии как однозарядного, так и атомного железа, но корреляция экспериментального и модельного спектра становится существенно хуже, чем в других диапазонах. Из этого можно сделать вывод, что на ранних временах «горячая» часть плазмы с высокой концентрацией ионов превосходит по общему числу частиц и их плотности «холодную» часть, и, соответственно, преимущественно «горячая» часть формирует экспериментальный спектр в УФ диапазоне. В то же время, концентрация атомных частиц в «горячей» части плазмы мала, и их излучение вносит малый по сравнению с «холодной» частью вклад в спектры в диапазонах 400 и 538 нм, сформированные преимущественно атомами Fe I. По этим причинам, несмотря на неоднородность плазмы, удается достигнуть хорошего совпадения модельных и экспериментальных спектров в разных спектральных диапазонах на временах задержки 2 – 5 мкс, но при различающихся модельных температурах. Наши предположения подтверждаются экспериментальными измерениями плазмы железной мишени

на воздухе с пространственно-временным разрешением и проведением Абелевой инверсии экспериментальных данных [53]: суммарное число ионов железа в центральной области плазмы с учетом распределения температуры и электронной плотности вдоль ее оси, совпадающей с осью лазерного пучка, превосходит число атомов до времен 5 – 6 мкс. С развитием плазмы, ее расширением и снижением температуры и электронной плотности, плотность и число частиц, составляющих «горячую» область плазмы, уменьшается. Соответственно, вклад излучения холодных областей, в которых преобладают атомы железа, в спектр в диапазоне 265 нм становится все более существенным, и неоднородность плазмы все больше оказывает влияние на достоверность описания ее с помощью одного набора параметров, ухудшая корреляцию и снижая параметр f . В то же время, вклад горячей области в спектр атомов в видимом диапазоне только уменьшается, поэтому высокое значение f в диапазонах 400 и 538 нм сохраняется. Для диапазона 538 нм f немного хуже, чем для 400 нм, что связано, во-первых, с точностью определения штарковских параметров линий в этой области. Во-вторых, это может быть связано с присутствием интенсивной линии Fe II 531.661 нм в диапазоне 538 нм (в диапазоне 400 нм интенсивные линии Fe II отсутствуют), и, следовательно, с большим влиянием неоднородности плазмы. Наличие ионной линии железа в диапазоне 538 нм также объясняет, почему наилучшая модельная температура в нем немного выше, чем в области 400 нм.

Электронные плотности, определенные по линиям железа и водорода, в пределах неопределенностей совпадали. Если не принимать во внимание погрешности, то на задержках 2 и 3 мкс электронная плотность, определенная по линии H_{α} , превосходит на 12 – 18 % величину, определенную по линии Fe I. Похожий результат был получен в работе [59] при близких к нашим условиям абляции и пространственно-временных параметрах регистрации излучения. Для ферросилиция (соотношение Fe:Si = 4:6) расхождения составляли 25 % в случае интегрирования излучения вдоль оси плазмы, совпадающей с осью лазерного пучка. Эти расхождения объясняются различием обеих величин – T и n_e – вдоль оси плазмы и, соответственно, разными профилями распределения концентрации излучающих частиц вдоль оси. Стоит отметить, что значения n_e , определенные нами для задержки 3 мкс (строб 0.25 мкс) по пространственно-интегрированным вдоль оси плазмы спектрам для стали, и значения этой величины для задержки 2.85 мкс (строб 0.3 мкс) в работе [59] для сплава Fe/Si были близки по абсолютной величине (1.07 ± 0.11 и $1.29 \pm 0.13 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ по линии H_{α} , и 0.90 ± 0.13 и $1.06 \pm 0.16 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ по линии Fe I 538.34 нм, соответственно).

Наилучшее совпадение электронной плотности (превышение модельных значений в 1.08 – 1.5 раза относительно экспериментальных) наблюдаются в диапазоне 538 нм. Это неудивительно по двум причинам. Во-первых, спектр сформирован в основном атомами железа, за исключением 1 ионной линии, и распределение соотношения Fe I/Fe II вдоль оси реальной

плазмы вносит меньший вклад в итоговый экспериментальный спектр, нежели в диапазоне 265 нм. Во-вторых, большинство интенсивных атомных линий в данном диапазоне сильно подвержены штарковскому уширению и смещению, эти параметры известны, и величина n_e вносит бóльший вклад в корреляцию по сравнению с диапазонами 265 и 400 нм. В диапазоне 400 нм интенсивные ионные линии отсутствуют, а штарковская электронная ударная ширина неизвестна для большинства линий и используется значение, заданное по умолчанию. Также на временах 4 – 14 мкс штарковская ширина в несколько раз меньше ширины аппаратной функции. В итоге, электронная плотность в модели влияет только на концентрацию частиц и длину оптического пути l (формулы (113)–(117)), и, соответственно, на степень самопоглощения линий. В связи с этим расхождения с определенной экспериментально электронной плотностью больше, чем в диапазоне 538 нм, и достигают 1.1 – 2.5 раз для задержек 2 – 14 мкс. Самые большие расхождения наилучшей модельной и экспериментальной электронной плотности наблюдались для диапазона 265 нм (1.7 – 4 раза). Безусловно, различия в электронной плотности связаны с различиями в температурах, так как эти параметры одновременно влияют на распределения частиц в плазме в соответствии с уравнением Саха (13). Следовательно, факторы, влияющие на расхождения в температурах, справедливы и для электронных плотностей.

Еще одной причиной расхождений параметров является сложность подбора атомизованной массы m . Температура и электронная плотность могут быть легко оценены по экспериментальным спектрам, и заранее известно, в каких пределах их стоит варьировать при поиске наилучших модельных спектров. Испаренная за импульс масса может быть измерена с помощью профилометрии образующихся при абляции кратеров, однако оценить атомизованную массу вещества m , образующую плазму и участвующую в моделировании, очень тяжело. Более того, параметр m должен убывать во времени за счет остывания плазмы и образования кластеров из атомизованных частиц, молекул оксидов или нитридов на границе плазма/воздух, а также других молекул в основном объеме плазмы. Учесть убыль вещества при развитии плазмы также очень сложно. В то же время, параметры m и n_e одновременно влияют на длину l (117) и степень самопоглощения, поэтому фиксирование значения m вносит искажения при поиске наилучшей электронной плотности.

Таким образом, основные причины расхождений экспериментальных, определенных по пространственно интегрированным спектрам лазерной плазмы, и наилучших модельных параметров T и n_e в приближении гомогенного источника – это:

- 1) Неоднородность реальной плазмы.
- 2) Малые штарковские ширины по сравнению с аппаратной функцией.
- 3) Фиксированная атомизованная масса вещества m (0.5 нг).

4.4.3 Идентифицированные линии в спектрах сталей

Мы провели идентификацию спектров сталей УГ112 и С9 для задержки регистрации 4 мкс в соответствии с процедурой, описанной в разд. 4.3. Уровень шумов для отсечения слабых линий был рассчитан по участкам экспериментальных спектров, в которых отсутствовали спектральные линии. Идентифицированные линии для образца С9 в диапазоне 392.6 – 412.2 нм приведены в таблице 10. Вклад линий в общую интенсивность конкретного пика рассчитывался по формуле (130). Для остальных диапазонов обобщенные результаты идентификации линий в спектрах образцов УГ112 и С9 представлены в таблице 11. Уровень детализации идентификации α (см. разд. 4.3) во всех случаях был установлен равным 0.2.

Таблица 10. Идентифицированные пики и линии в спектре образца С9 при задержке регистрации 4 мкс.

Номер пика	λ_{\max}	Частица	λ	E_{low}	E_{up}	Высота профиля линии Вт/ (ср*мм ² *нм)	Вклад
	нм		нм	эВ	эВ		
1	392.59	Fe I	392.5941	2.85825	6.01564	1.82E-02	0.49
		Fe I	392.6013	3.24119	6.39853	8.47E-03	0.23
2	392.79	Fe I	392.792	0.11012	3.26593	1.03E-01	0.65
		Cr I	392.8639	1.00375	4.15897	3.17E-02	0.2
3	393.03	Fe I	393.0296	0.08729	3.24119	1.04E-01	0.88
4	393.26	Fe I	393.2626	2.72773	5.87976	2.57E-02	0.98
5	393.36	Fe I	393.36	3.07155	6.22279	9.37E-03	0.87
6	393.59	Fe I	393.5812	2.83178	5.98126	2.28E-02	0.78
7	393.74	Fe I	393.7328	2.69259	5.84085	6.20E-03	0.54
		Fe I	393.7721	3.01783	6.16578	1.71E-03	0.15
		Cr I	393.8334	3.69805	6.84551	1.41E-03	0.12
8	394.14	Fe I	394.0877	0.95822	4.10365	5.26E-03	0.11
		Fe I	394.1276	3.26593	6.41104	7.51E-03	0.16
		Cr I	394.1483	1.03008	4.17502	2.40E-02	0.52
9	394.25	Fe I	394.2439	2.84523	5.98942	1.43E-02	0.64
		Fe I	394.2786	3.27421	6.41811	3.74E-03	0.17
10	394.41	Cr I	394.38	3.46376	6.60686	2.14E-03	0.14
		Al I	394.4006	0	3.14293	3.73E-03	0.25
		Ni I	394.4101	3.63556	6.77842	6.32E-03	0.42
11	394.51	Fe I	394.4737	2.84523	5.98758	1.17E-03	0.09
		Fe I	394.489	2.99055	6.13278	4.00E-03	0.31
		Fe I	394.5117	2.75876	5.90081	5.18E-03	0.4
12	394.82	Fe I	394.6994	3.21141	6.35196	9.28E-03	0.17
		Fe I	394.8096	3.24119	6.38086	3.89E-02	0.72
13	394.87	Fe I	394.8774	3.26733	6.40647	3.19E-02	0.9
14	394.99	Fe I	394.9953	2.17609	5.31429	2.37E-02	0.87
15	395.11	Fe I	395.1164	3.27421	6.41145	2.91E-02	0.74
16	395.26	Cr I	395.2366	3.01351	6.14979	7.22E-03	0.17
		Fe I	395.2601	2.69259	5.82869	1.76E-02	0.43
		Fe I	395.3152	3.01783	6.15349	8.50E-03	0.21
17	395.67	Fe I	395.6454	3.23694	6.36998	3.89E-02	0.32
		Fe I	395.6673	2.69259	5.82546	4.06E-02	0.34
		Fe I	395.7017	3.26593	6.39853	1.90E-02	0.16
18	396.16	Fe I	396.0279	3.64002	6.77004	3.19E-03	0.2

		Cr I	396.1033	4.4494	7.57882	1.48E-03	0.09
		Fe I	396.1139	2.85825	5.98758	2.29E-03	0.14
		Al I	396.152	0.01389	3.14293	7.24E-03	0.45
19	396.37	Cr I	396.3688	2.54428	5.6716	1.26E-01	0.81
20	396.66	Fe I	396.5509	3.24119	6.36708	5.08E-03	0.08
		Fe I	396.6061	1.608	4.73346	1.82E-02	0.29
		Fe I	396.65	3.29206	6.41717	1.08E-02	0.17
		Fe I	396.6628	3.21141	6.33641	2.27E-02	0.36
21	396.74	Fe I	396.742	3.30163	6.42601	2.66E-02	0.99
22	396.94	Fe I	396.9257	1.48496	4.6079	1.32E-01	0.44
		Cr I	396.9743	2.54482	5.66737	1.18E-01	0.39
23	397.12	Cr I	397.1249	2.70898	5.83035	9.11E-03	0.26
		Fe I	397.1322	2.69259	5.81391	2.02E-02	0.58
24	397.36	Ni I	397.3552	0.4228	3.54237	2.10E-03	0.2
		Fe I	397.3649	3.54676	6.66625	5.74E-03	0.56
		Mo I	397.3756	3.71751	6.83691	1.17E-03	0.11
25	397.66	Cr I	397.6665	2.54479	5.66191	1.09E-01	0.7
		Cr I	397.6704	2.54482	5.66191	2.50E-02	0.16
26	398.17	Cr I	398.1231	2.7101	5.82365	6.98E-03	0.29
		Fe I	398.1771	2.72773	5.84085	1.37E-02	0.57
27	398.4	Cr I	398.3896	2.54444	5.65591	9.25E-02	0.61
		Fe I	398.3956	2.72773	5.83915	2.02E-02	0.13
		Cr I	398.4336	2.54479	5.65591	2.16E-02	0.14
28	398.61	Fe I	398.6171	3.2517	6.36139	1.11E-02	0.67
29	399.01	Fe I	398.9601	3.26733	6.37435	5.51E-03	0.14
		Cr I	398.9979	3.89255	6.99927	2.73E-02	0.69
30	399.11	Cr I	399.1107	2.544	5.64985	8.10E-02	0.79
31	399.28	Cr I	399.2837	2.7081	5.8126	1.83E-02	0.99
32	399.4	Ni I	399.3927	3.67873	6.78238	1.92E-03	0.13
		Cr I	399.396	2.70898	5.8126	6.82E-03	0.47
		Fe I	399.4114	3.04707	6.15058	3.68E-03	0.25
33	399.74	Fe I	399.7392	2.72773	5.82869	5.56E-02	0.6
		Fe I	399.8053	2.69259	5.79304	2.41E-02	0.26
34	400.15	Cr I	400.1446	3.89063	6.98845	1.69E-02	0.73
		Fe I	400.1661	2.17609	5.27374	4.96E-03	0.21
35	400.52	Fe I	400.5241	1.55746	4.65234	1.13E-01	0.79
36	400.97	Fe I	400.9713	2.22286	5.31429	2.09E-02	0.82
37	401.24	Cr I	401.2475	3.88894	6.97825	1.55E-02	0.77
38	401.46	Fe I	401.4531	3.04687	6.13438	2.60E-02	0.41
		Fe I	401.4534	3.57346	6.66118	2.94E-02	0.46
39	401.72	Fe I	401.7149	3.04707	6.13278	1.27E-02	0.6
40	401.81	Mn I	401.81	2.11436	5.19933	8.75E-03	0.64
		Fe I	401.8266	3.26593	6.35078	3.50E-03	0.26
41	402.19	Fe I	402.1867	2.75876	5.84085	3.23E-02	0.54
		Cr I	402.2263	3.88781	6.9696	1.10E-02	0.18
		Fe I	402.274	3.2517	6.33312	9.91E-03	0.17
42	402.49	Fe I	402.4725	3.24119	6.32109	1.55E-02	0.37
		Cr I	402.4999	2.54444	5.62413	1.70E-02	0.4
43	402.62	Cr I	402.6169	2.54479	5.62358	2.00E-02	0.77
44	402.7	Cr I	402.7093	2.54482	5.62291	1.60E-02	0.88
45	403.07	Mn I	403.0753	0	3.07529	1.05E-01	0.68
46	403.31	Mn I	403.3062	0	3.07353	9.14E-02	0.86
47	403.45	Mn I	403.4483	0	3.07245	7.87E-02	0.99
48	403.56	Mn I	403.5719	2.14284	5.21435	1.10E-02	0.83
49	403.9	Cr I	403.9083	3.84972	6.91867	2.38E-02	0.76
50	404.13	Mn I	404.1355	2.11436	5.18159	3.80E-02	0.78
51	404.58	Fe I	404.5813	1.48496	4.54881	1.40E-01	0.78
52	404.88	Mn I	404.8743	2.16386	5.22549	1.44E-02	0.36

		Cr I	404.8787	3.84989	6.91148	2.02E-02	0.5
53	405.52	Fe I	405.4806	3.39674	6.45379	6.51E-03	0.11
		Fe I	405.4867	3.41718	6.47419	7.40E-03	0.12
		Fe I	405.5243	3.04707	6.1038	2.42E-02	0.4
		Mn I	405.5544	2.14284	5.19933	1.44E-02	0.24
54	405.89	Fe I	405.8217	3.21141	6.26589	7.37E-03	0.13
		Cr I	405.876	3.85063	6.90471	1.81E-02	0.31
		Nb I	405.8926	0.13022	3.18417	1.31E-02	0.23
		Mn I	405.893	2.17836	5.23231	5.75E-03	0.1
55	406.35	Fe I	406.3594	1.55746	4.6079	1.39E-01	0.66
56	406.71	Fe I	406.6586	2.99055	6.03875	2.97E-03	0.08
		Cr I	406.6932	2.7081	5.75604	7.04E-03	0.2
		Fe I	406.6975	2.83178	5.87969	1.32E-02	0.37
		Fe I	406.7271	2.55934	5.60703	8.37E-03	0.23
57	406.79	Fe I	406.7978	3.21141	6.25856	2.95E-02	0.96
58	407.17	Fe I	407.1737	1.608	4.65234	1.39E-01	0.8
59	407.49	Fe I	407.4786	3.04707	6.08914	1.16E-02	0.71
		Cr I	407.4854	4.45555	7.49756	3.66E-03	0.22
60	407.67	Fe I	407.6629	3.21141	6.25209	3.41E-02	0.63
61	407.97	Fe I	407.9169	3.41718	6.45598	4.15E-03	0.07
		Mn I	407.9235	2.14284	5.18159	6.69E-03	0.12
		Mn I	407.924	2.18673	5.22514	6.29E-03	0.11
		Mn I	407.9412	2.18688	5.22549	6.29E-03	0.11
		Nb I	407.9721	0.08621	3.12459	9.20E-03	0.17
		Cr I	407.9806	3.01083	6.04915	7.12E-03	0.13
		Fe I	407.9839	2.85825	5.89654	6.77E-03	0.12
		Fe I	408.0214	3.28325	6.32126	4.79E-03	0.09
62	408.31	Fe I	408.2108	3.41718	6.45379	1.91E-03	0.16
		Mn I	408.2939	2.17836	5.21435	7.40E-03	0.62
63	408.36	Mn I	408.3628	2.16386	5.19933	9.52E-03	0.78
64	408.45	Fe I	408.4492	3.33224	6.36708	1.81E-02	0.8
65	408.52	Fe I	408.5005	2.84523	5.87969	7.72E-03	0.27
		Fe I	408.5303	3.24119	6.27542	1.58E-02	0.55
66	408.7	Fe I	408.7094	3.33224	6.36515	2.98E-03	0.58
		Fe I	408.7139	3.41718	6.45005	9.21E-04	0.18
67	409.59	Fe I	409.5971	2.58828	5.61461	8.46E-03	0.7
68	409.82	Cr I	409.7659	2.88965	5.91473	3.93E-03	0.19
		Fe I	409.8176	3.24119	6.26589	1.00E-02	0.48
69	410.09	Fe I	410.0238	3.28325	6.30642	1.63E-03	0.1
		Fe I	410.0738	0.85905	3.88186	1.71E-03	0.11
		Nb I	410.0915	0.0486	3.07129	5.45E-03	0.34
		Fe I	410.1261	3.39674	6.41916	2.86E-03	0.18
70	410.42	Fe I	410.4112	3.26593	6.28625	8.65E-03	0.83
71	410.76	Fe I	410.7489	2.83178	5.84962	2.61E-02	0.79
72	410.98	Fe I	410.9802	2.84523	5.86138	1.76E-02	0.75
73	411.11	Cr I	411.0936	4.53219	7.54751	5.68E-03	0.32
		Cr I	411.1367	2.89973	5.91473	8.75E-03	0.49
74	411.29	Fe I	411.2974	4.17798	7.1918	1.02E-02	0.7
75	411.45	Fe I	411.4446	2.83178	5.84452	9.08E-03	0.73
76	411.86	Fe I	411.8544	3.57346	6.5832	7.26E-02	0.91
77	412.02	Mo I	412.0093	3.16787	6.17648	4.56E-03	0.35
		Fe I	412.0206	2.99055	5.99908	8.16E-03	0.63
78	412.19	Co I	412.1311	0.9228	3.93053	3.12E-03	0.21
		Fe I	412.1802	2.83178	5.83915	7.61E-03	0.51
		Cr I	412.1821	2.98278	5.99013	3.76E-03	0.25

Таблица 11. Наилучшие условия возбуждения при корреляции модельных и экспериментальных спектров сталей УГ112 и С9 при задержке регистрации 4 мкс и число идентифицированных линий в спектрах.

Спектральный диапазон	УГ112						С9					
	T	$\lg(n_e)$	$3s/\max$	k	m	n	T	$\lg(n_e)$	$3s/\max$	k	m	n
255.1 – 276.3	1.15	17.3	0.009	3520	84	185	1.05	17.2	0.004	4110	102	217
392.6 – 412.2	0.75	17.2	0.005	1730	77	131	0.7	17.1	0.007	1960	78	147
529.3 – 546.9	0.8	16.9	0.003	1270	52	74	0.8	16.9	0.003	1360	52	80

T – наилучшая модельная температура в эВ

$\lg(n_e)$ – десятичный логарифм наилучшей модельной электронной плотности, выраженной в см^{-3}

$3s/\max$ – уровень шумов в экспериментальном спектре, являющийся порогом отсека малоинтенсивных пиков из идентификации

k – число линий, попадающих в указанный спектральный диапазон и вовлеченных в процедуру конволюции при пороге отсека слабых линий по интенсивности $10^{-5}/10 = 10^{-6}$ (см. разд. 4.2.2)

m – число идентифицированных пиков

n – число отнесенных к пикам линий

На первом месте по числу идентифицированных линий находятся линии железа, на втором месте – линии хрома. В экспериментальных спектрах на рисунках 38 и 39 звездочками отмечены пики, которые отсутствуют в модельных спектрах. В диапазоне 265 нм самая заметная отсутствующая линия – это линия на длине волны 269.60 нм. При задержке 4 мкс она проявляется слабо, но с увеличением времени задержки ее интенсивность относительно других линий в экспериментальном спектре сильно возрастает (Рисунок 45).

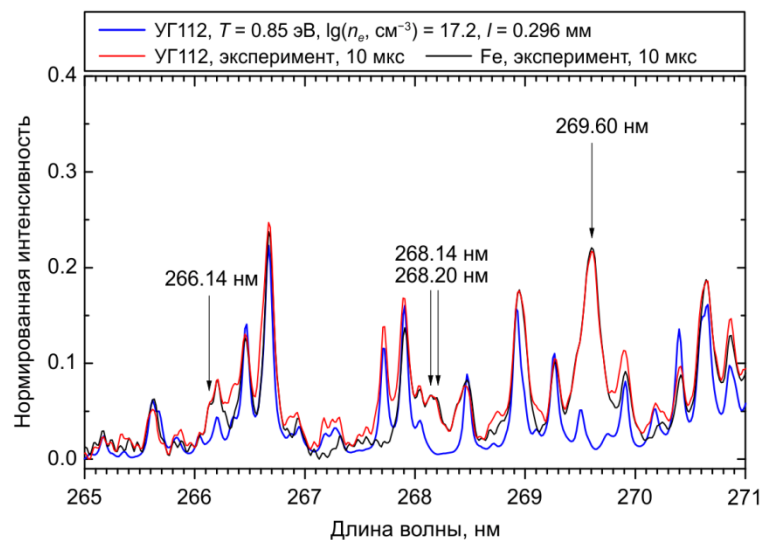


Рисунок 45. Наилучший модельный и экспериментальный спектры стали УГ112 (задержка 10 мкс), а также экспериментальный спектр железа. Отмечены линии железа, отсутствующие в модельном спектре.

В спектре чистого железа также проявляется эта линия, как и другие линии, отсутствующие в модельном спектре стали УГ112. Это означает, что данные линии с большой вероятностью являются линиями железа, для которых не указаны вероятности переходов в спектральных базах данных (либо линии в базах отсутствуют вовсе). В диапазоне 400 нм отмечена резонансная линия иона кальция Ca II 393.366 нм, принадлежащая к дублету $^2S - ^2P^o$ [94]. Вторая линия из этого дублета Ca II 396.847 нм перекрывается с линией Fe I 396.9257 и не проявляется в виде отдельного пика. Данные линии Ca II обладают высокими вероятностями перехода ($\sim 1.4e8$) и легковозбудимы в лазерной плазме (энергия верхнего уровня 3.151 и 3.123 эВ, соответственно). Образцы сталей не аттестованы по кальцию, и этот элемент не был включен в расчеты при моделировании. Размах интенсивности линии Ca II 393.366 нм в пределах 1 серии измерений достигал 4 – 5 раз, что говорит о том, что элемент распределен в стали очень неравномерно.

Выше уже отмечалось, что неоднородность реальной плазмы по температуре и электронной плотности сильнее сказывается на модельных спектрах высоколегированных сталей. Это может привести к неправильной идентификации при наложении линий. Например, на Рисунок 40б в модельном спектре стали С9 отмечены идентифицированные линии мультиплета Cr I $z^7P^o - e^7D$ [94] с потенциалом возбуждения верхнего уровня 5.24 эВ. На самом деле, в экспериментальном спектре они практически не проявляются, и над ними преобладают линии с более низким потенциалом возбуждения нижнего уровня 3.32 эВ из мультиплета $a^5D - z^5P^o$ [94]: Cr I 529.669 и Cr I 529.827 нм.

4.5 Количественный анализ низколегированных сталей методом ЛИЭС

4.5.1 Определение углерода в рельсовых сталях

Углерод является одним из ключевых компонентов сталей, по сути, сталь – это сплав железа с углеродом (до ~ 2 масс.% С) и некоторыми другими элементами. Углерод с увеличением концентрации повышает твердость и прочность сталей и снижает их пластичность и вязкость. Для контроля содержания углерода в сталях согласно ГОСТ 12344–2003 и ИСО 9556:1989 (обязательное приложение к ГОСТ 12344–2003) используются два метода – кулонометрический и ИК спектроскопия поглощения [182]. В обоих случаях производится предварительное сжигание навески в трубчатой или индукционной печи в токе кислорода при 1300 – 1400°С с последующим определением количества образовавшегося СО₂ методом кулонометрического титрования раствора-поглотителя или методом ИК спектроскопии поглощения, соответственно. Искровая атомно-эмиссионная спектрометрия применяется для определения углерода, однако необходим ряд усложнений в конструкции приборов, вызванных следующими причинами:

1) Наиболее интенсивные изолированные линии углерода лежат в области вакуумного УФ. Например, самая распространенная линия для определения углерода методами АЭС – С I 193.09 нм. В этом спектральном диапазоне наблюдается интенсивное поглощение излучения кислородом (полосы Шумана-Рунге [183]) и водой в воздухе, поэтому требуется либо продувка спектрометра инертным газом, либо его вакуумирование.

2) К детекторам, чувствительным в области 190 – 200 нм, предъявляются особые требования. Необходимы ПЗС с обратной засветкой или фотодиоды, чувствительные в вакуумном УФ.

3) Нельзя использовать распространенные угольные электроды.

Использование ЛИЭС для определения углерода дополнительно затруднено:

1) Линии углерода имеют высокие потенциалы возбуждения верхних энергетических уровней переходов (для линии С I 193.09 нм – 7.68 эВ), требуется высокая температура возбуждения в плазме (~1.5 эВ). Однако высокие температуры в лазерной плазме достигаются на ранних временах ее развития, когда также высока электронная плотность (~10¹⁸ см⁻³ и выше), линии сильно уширены, а аналитический сигнал сложно выделить на фоне непрерывного спектра тормозного излучения электронов.

2) Если в качестве детектора используется ЭОП, то фотокатод, чувствительный в вакуумном УФ, должен быть напылен на пластинку из кварца или MgF₂.

3) Побочные реакции в плазме при ее остывании приводят к связыванию атомного углерода в двухатомные молекулы CN, C₂. Необходима обдувка плазмы аргоном для повышения ее температуры и исключения химических реакций с азотом.

К сожалению, в нашей камере фотокатод ЭОП напылен на увиолевое стекло марки УТ-88, коэффициент пропускания которого резко снижается, начиная с 220 нм, с величины 0.4 до ~0 при 200 нм [184]. Это подтверждается измерениями спектральной чувствительности нашей системы регистрации (см. Рисунок 286). Коэффициент поглощения кислорода воздуха при 193.1 нм при н.у. составляет около 0.005 см^{-1} [185]. Длина оптического пути от плазмы до детектора для нашего спектрометра составляет ~150 см, что соответствует ослаблению излучения в $1/e^{-0.005 \times 150} \approx 2$ раза.

При типичных условиях возбуждения в лазерной плазме на воздухе ($T \sim 0.8$ эВ, $n_e \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) наиболее интенсивной линией углерода выше 200 нм является линия C I 247.856 нм. Однако она полностью перекрывается с ионной линией железа Fe II 247.857 нм и не может быть разрешена с ней в условиях лазерной плазмы вне зависимости от используемой аппаратуры (хотя бы по причине доплеровского уширения линий). Ключевым фактором, определяющим возможность определения углерода по данной линии, является соотношение содержаний железа и углерода в исследуемом объекте. Так, например, определение углерода по линии C I 247.856 нм при оптимизации экспериментальных условий возможно в почвах [186] и бетонах [187]. Соотношение содержания железа к углероду в различных почвах в среднем (кроме красноземов) составляет $c(\text{Fe}):c(\text{C}) \sim 1$ или ниже. При этом интенсивности линий железа Fe II 247.857 нм и углерода C I 247.856 нм находятся в пределах одного порядка величины. Детально влияние линии обсуждаемой железа на определение углерода методом ИСП-АЭС изучалось в работе [188]. Было продемонстрировано, что содержание углерода при определении по линии C I 247.856 нм оказывается завышенной на 50 % при соотношении концентраций железа к углероду 1:1.

При переходе к высокоуглеродистым рельсовым сталям ($c(\text{C}) \sim 0.76$ масс.%) соотношение концентраций достигает $c(\text{Fe}):c(\text{C}) \sim 130$. Соответственно, соотношение интенсивностей линий Fe:C будет 130 и выше, что не позволит определять углерод в сталях, так как полезный сигнал углерода будет укладываться в погрешность измерений суммарного сигнала. Тем не менее, в литературе встречаются попытки определять углерод в сталях по линии C I 247.856 нм методом ЛИЭС [189]. Чтобы доказать принципиальную невозможность использования данной линии, мы провели термодинамическое моделирование спектров сталей при разных условиях возбуждения и рассчитали соотношение интенсивностей перекрывающихся линий железа и углерода для образца с $c(\text{C}) = 0.4$ масс.% и $c(\text{Fe}) = 95$ масс.% [190]. В рассмотрение были включены три линии: C I 247.856 нм, Fe II 247.857 нм, а также ближайшая к линии углерода интенсивная линия атомного железа Fe I 247.978 нм. На рисунке 46а приведены интенсивности указанных линий в зависимости от температуры возбуждения в плазме при фиксированной электронной плотности 10^{18} см^{-3} без учета самопоглощения линий железа. Видно, что

интенсивность линий железа превышает интенсивность линии углерода по крайней мере в 100 раз. При небольших температурах (~ 0.7 эВ) достигается наиболее благоприятное соотношение линий Fe II/C I, однако необходимо учесть влияние близлежащей атомной линии Fe I. Для этого мы предположили, что спектрометр имеет аппаратную функцию в виде контура Лоренца с $\text{FWHM} = 0.012$ нм (ширина выбрана в соответствии с разрешением, указанным в работе [189]). Тогда отношение пиковой интенсивности линии Fe I на длине волны 247.978 нм к интенсивности на крыле линии на длине волны 247.856 нм составляет 0.0024. Мы построили зависимости отношения интенсивностей $(\text{Fe II} + 0.0024 \cdot \text{Fe I}) / \text{C I}$ для разных электронных плотностей от температуры возбуждения (Рисунок 46б).

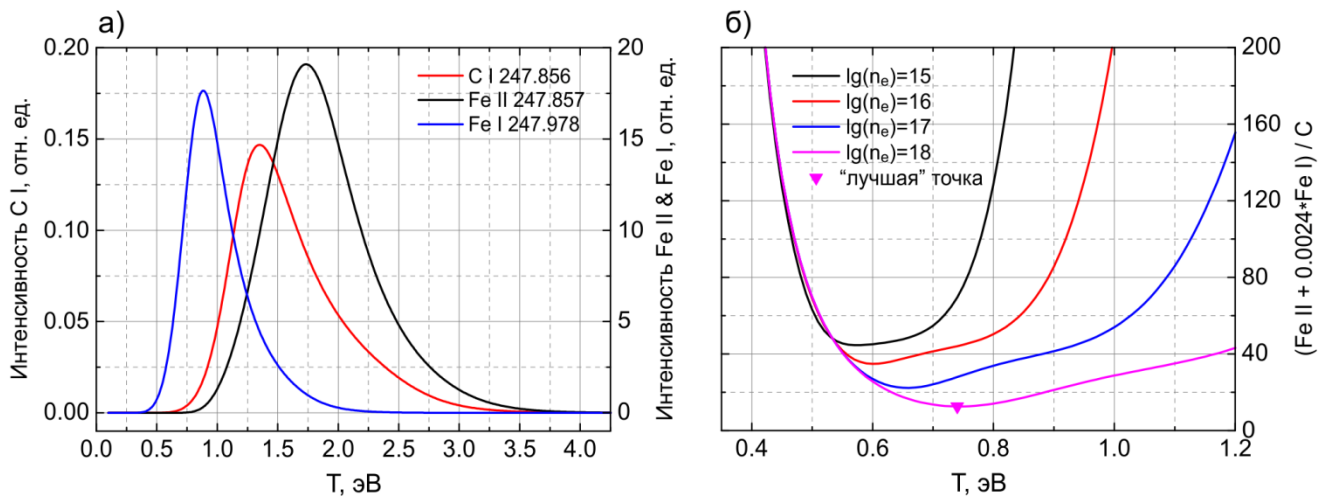


Рисунок 46. а) Зависимость относительных интенсивностей линий углерода и железа в спектре стали (0.4 масс.% С, 95 масс.% Fe) от температуры при $n_e = 10^{18} \text{ см}^{-3}$; б) Зависимость соотношения интенсивностей линий железа к линии углерода для разных электронных плотностей от температуры. Точка с минимальным соотношением (12.6) – $T = 0.74$ эВ, $n_e = 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Минимум соотношения – 12.6 – был достигнут при $T = 0.74$ эВ, $n_e = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Точный количественный анализ затруднен и при таком соотношении мешающих сигналов к аналитическому. К тому же, достигнуть относительно низкой температуры при относительно высокой электронной плотности в лазерной плазме не представляется возможным, а также при высокой электронной плотности повышается интенсивность тормозного излучения электронов, которое не учитывалось при расчетах. Однако решающим оказывается тот факт, что соотношение интегральных интенсивностей линий Fe I 247.978 нм и C I при данных условиях оказывается равным ~ 3400 , то есть абсолютная интенсивность линии углерода вообще слишком мала, чтобы быть зарегистрированной даже высокочувствительным детектором из-за недостаточности динамического диапазона. Мы сравнили экспериментальный [189] и модельные спектры в условиях наилучшей корреляции и в условиях, обеспечивающих максимальное отношение сигнала углерода к железу (Рисунок 47).

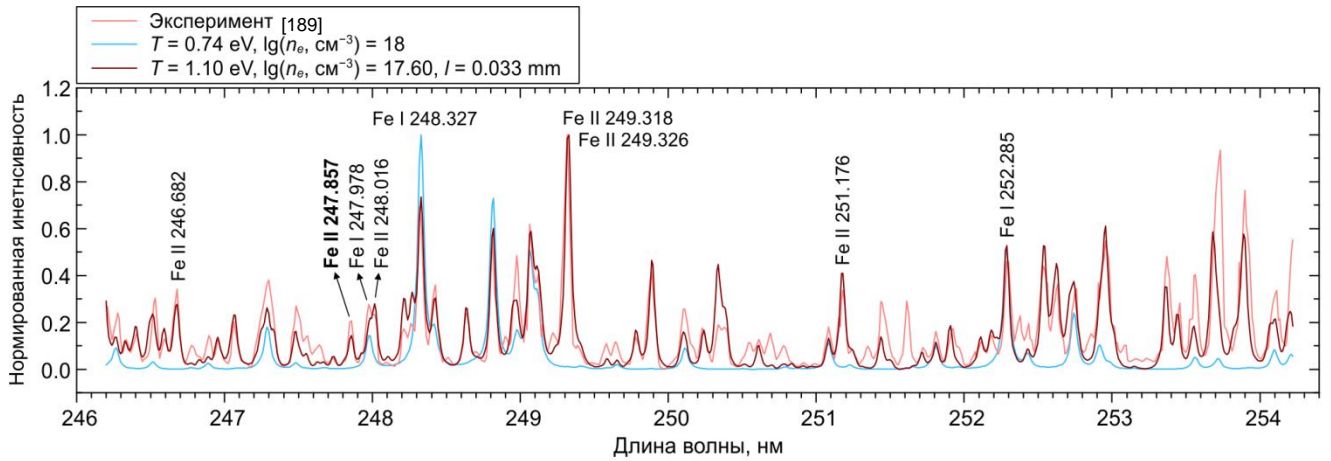


Рисунок 47. Экспериментальный спектр стали [189], наилучшим образом коррелирующий с ним модельный спектр (0.4 масс.% C + 95 масс.% Fe, $T = 1.1$ эВ, $n_e = 4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$), спектр с минимальным соотношением $(\text{Fe II} + 0.0024 \cdot \text{Fe I}) / \text{C I}$ ($T = 0.74$ эВ, $n_e = 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Линия углерода C I 247.856 нм не проявляется.

В расчет были включены только железо (95 масс.%) и углерод (0.4 масс.%), так как авторы работы [189] не указали точное наименование образцов и не приводят таблицу содержаний элементов. Видно, что спектр в наилучших для определения углерода условиях радикально отличается от экспериментального, а наилучшая корреляция достигается при значениях $T = 1.1$ эВ, $n_e = 4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (учитывалось самопоглощение линий). Совпадение модельного и экспериментального спектра не такое хорошее, как достигалось для наших спектров сталей в разд. 4.4.1, так как авторы работы [189] регистрировали спектры с большим интегрированием по времени (строб 50 мкс), а также отсутствием в модели некоторых элементов (например, кремния и его линий в области 250 нм). Тем не менее, совпадение по основным линиям железа достаточное, чтобы оценить средние значения условий возбуждения. Отношение интегральных интенсивностей линий Fe II/C I при $T = 1.1$ эВ, $n_e = 4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ составило ~ 70 без учета самопоглощения. Следовательно, линия C I 247.856 нм не может быть использована для определения углерода в сталях.

В ближней ИК области чувствительность нашей регистрирующей системы резко снижается, начиная с 880 нм. Наиболее интенсивной линией углерода в диапазоне 210 – 880 нм, помимо C I 247.856 нм, является линия C I 833.51 нм. На первый взгляд может показаться, что она свободна от спектральных помех со стороны линий железа, однако для этой линии достаточно велики штарковские параметры ($w_{St}(\text{FWHM}) = 0.0254 \text{ нм}$, $d_{St} = 0.0144 \text{ нм}$ при $n_e = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [15]), и на практике она перекрывается с линиями основы. Из-за высокой энергии верхнего уровня (9.17 эВ [94]) линия будет проявляться в плазме только на ранних временах задержки после лазерного импульса при высокой температуре, что может потребовать дополнительного возбуждения в плазме. Поэтому мы решили сравнить одноимпульсный и двухимпульсный вариант испарения (в коллинеарной схеме) при схожей энергии лазерного

излучения и близких временных параметрах регистрации спектров [191]. В одноимпульсном режиме испарения использовался лазер 1 (см. таблицу 2, $\lambda = 532$ нм, $E = 80$ мДж/имп, задержка регистрации 1 и 1.5 мкс, строб 0.5 мкс), в двухимпульсном – лазер 3' и лазер 1 (см. таблицу 2, $\lambda_1 = 540$ нм, $\lambda_2 = 532$ нм, $E_1 = 20$ мДж/имп, $E_2 = 60$ мДж/имп, межимпульсная задержка 1 мкс, задержка регистрации после второго импульса 1 мкс, строб 0.5 мкс). Излучение фокусировали на 3 мм под поверхность образца, использовали входную щель спектрографа $w_{slit} = 25$ мкм, а напряжение на МКП ЭОП – 900 В. Проводили 10 параллельных измерений с накоплением сигнала от 5 лазерных импульсов в 1 точке образца. Полученные спектры усредняли и осуществляли сглаживание методом взвешенного скользящего среднего (по 15 точкам, весь спектр – 1390 точек). Из сглаженных спектров вычитался фон по минимальной точке в диапазоне, и затем они нормировались на максимальную интенсивность (Рисунок 48а-в, линия Fe I 832.706 нм). Из нормированного спектра стали УГОи вычитали соответствующий спектр чистого железа, затем проводили коррекцию базовой линии и оценивали относительную величину сигнала углерода (Рисунок 48г).

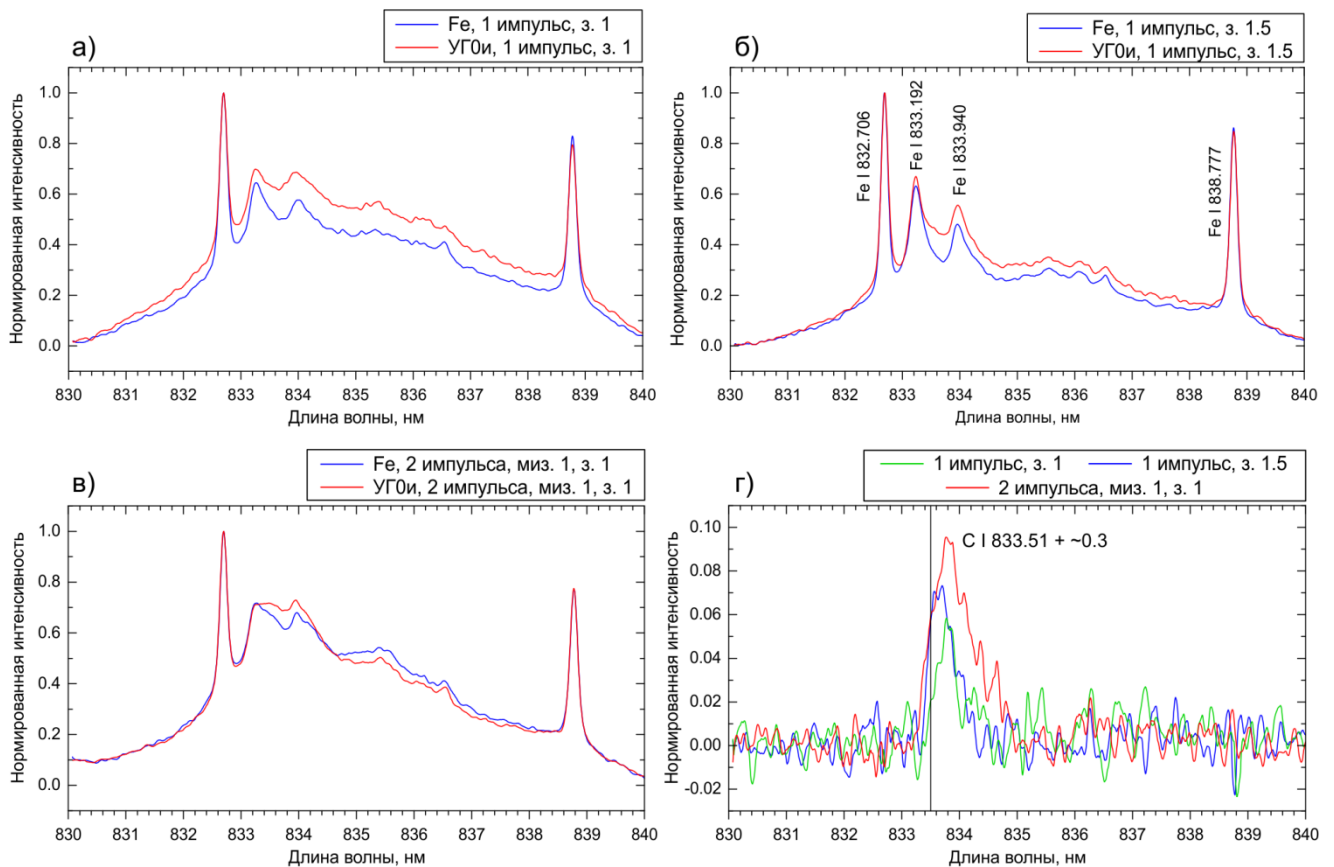


Рисунок 48. а)-в) Спектры стали УГОи и чистого железа, нормированные на интенсивность линии Fe I 832.706 нм (строб 0.5 мкс, з. – задержка регистрации в мкс, миз. – межимпульсная задержка в мкс).

г) Разность спектров УГОи и железа с коррекцией базовой линии. Вертикальная линия показывает положение линии углерода без учета штарковского смещения.

Видно, что при сопоставимом уровне шумов сигнал углерода в двухимпульсном варианте ЛИЭС оказывается больше, чем в одноимпульсном. Поэтому мы решили в дальнейшем использовать именно двухимпульсную схему ЛИЭС для определения углерода. Вероятно, увеличение сигнала связано с увеличением степени атомизации углерода после второго лазерного импульса. Линия С I 833.51 нм, как и ожидалось, подвергается сильному штарковскому сдвигу в красную область (~ 0.3 нм) и уширению ($w_{St} \sim 0.65$ нм), а ее контур ассиметричен из-за изменения электронной плотности в плазме в течение времени регистрации спектра. Соседние линии железа также подвержены штарковскому уширению, но в меньшей степени. Поскольку сигнал углерода слабый и сильно зашумлен, мы стали искать пути для увеличения соотношений сигнал/шум и (аналитический сигнал)/(мешающие сигналы).

Общий подход для улучшения этих соотношений в ЛИЭС – это выбор временных условий регистрации сигнала. Необходимо оптимизировать задержку регистрации, длительность строба, а также межимпульсную задержку (МИЗ) в случае двухимпульсного варианта. В этих экспериментах мы использовали лазер 3 и лазер 1, ослабив энергию в импульсе лазера 3 до уровня лазера 1 с помощью аттенюатора (см. таблицу 2, $\lambda_1 = 532$ нм, $\lambda_2 = 532$ нм, $E_1 = 50$ мДж/имп, $E_2 = 50$ мДж/имп, фокусировка излучения на 4 мм под поверхность образца по пучку лазера 1). При оптимизации МИЗ мы регистрировали по 20 спектров в 2 точках образца при фиксированной задержке регистрации после второго импульса 0.5 мкс и стробе 1 мкс; затем выделяли сигнал углерода по методике, описанной выше. МИЗ варьировали с помощью генератора импульсов Г5-56 (см. разд. 3.1), а контролировали по сигналу фотодиода на осциллографе. Максимум соотношения сигнал/шум наблюдается в области МИЗ 1 – 2 мкс, мы выбрали 1.5 мкс (Рисунок 49а). Для выбранной МИЗ оптимальной является задержка регистрации после второго импульса 0.5 мкс и строб 1 мкс (Рисунок 49б).

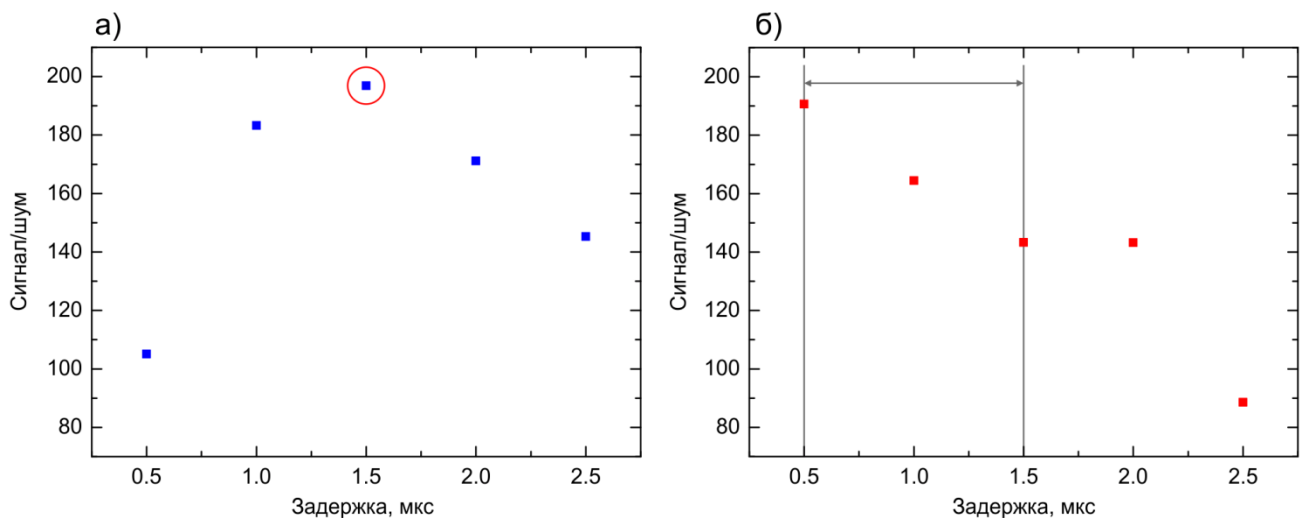


Рисунок 49. Соотношения сигнал/шум для линии С I 833.5 нм в двухимпульсном варианте ЛИЭС для разных значений МИЗ (а) и для различных задержек регистрации после второго импульса при МИЗ = 1.5 мкс.

Инструментальный шум можно снизить, если использовать более низкие значения напряжения на МКП, но для этого необходимо увеличение количества излучения, попадающего на фотокатод. Мы не можем его увеличить, используя большие времена строба, так как углерод светит в маленьком временном промежутке в отличие от железа, и увеличение строба приведет к ухудшению соотношения сигнала углерода к сигналу железа. Светосила регистрирующей системы фиксирована, поэтому остается только 1 вариант – увеличение ширины входной щели спектрографа. При этом мы не потеряем спектральное разрешение, так как при оптимальных временных условиях линия углерода все равно не разрешается с соседними линиями железа Fe I 833.191 и Fe I 833.940 нм.

Чтобы наглядно представить изменения в спектрах при увеличении ширины входной щели w_{slit} , мы смоделировали спектры стали УГОи для разных значений w_{slit} при прочих равных условиях (Рисунок 50), используя литературные расчетные данные штарковских параметров линии C I 833.51 нм [15] и наши экспериментальные оценки¹ штарковских уширений линий Fe I 833.191 и Fe I 833.940 нм из мультиплета $z^3G^\circ - e^5F$ [94], наиболее близко расположенных к линии углерода. Их уширение оказалось в 3 раза меньше по сравнению с линией углерода. Электронная плотность при моделировании была выбрана не слишком большой ($n_e = 6.3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$), чтобы линии углерода и железа не сильно перекрывались, а концентрация углерода была искусственно увеличена в 3 раза для наглядности. Температура была выбрана типичной для лазерной плазмы при небольших задержках наблюдения (1 – 2 мкс) после лазерного импульса – 0.9 эВ (см. разд. 4.4.2). Самопоглощение линий не учитывалось.

Легко заметить, что с увеличением ширины щели соотношение пиковых интенсивностей линий углерода и железа увеличивается. То есть, по сути, увеличивается соотношение аналитического сигнала к спектральным помехам. Это происходит благодаря определенным соотношениям собственных ширин линий между собой и к аппаратной ширине линии.

¹ *Примеч.* Для оценки штарковских уширений линий Fe I 833.191 и Fe I 833.940 нм из мультиплета $z^3G^\circ - e^5F$ мы проделали следующие измерения:

1) Зарегистрировали спектр железа в одноимпульсном режиме испарения при большом времени задержки (4.5 мкс, строб 1 мкс), чтобы линии хорошо разрешались, и определили соотношение штарковских ширин линий Fe I 833.191 и Fe I 833.940 нм к ширинам линий Fe I 832.706 и Fe I 838.777 нм из мультиплета $a^5P - z^5P^\circ$ [94]. Штарковская ширина линий мультиплета $z^3G^\circ - e^5F$ оказалась в 2 раза больше, чем линий мультиплета $a^5P - z^5P^\circ$. Внутри мультиплетов ширины линий совпадали в пределах 10 % от величины.

2) Оценили штарковскую ширину линии Fe I 838.777 нм ($w_{St} \sim 0.104$ нм) в условиях двухимпульсного испарения, при которых наблюдали сигнал углерода, и рассчитали соотношение ширин линий C I 833.51 нм и Fe I 838.777 нм. Оно составило ~ 6 . Таким образом, штарковская ширина линии углерода при определенной электронной плотности в 3 раза больше, чем ширина линий железа Fe I 833.191 и Fe I 833.940 нм.

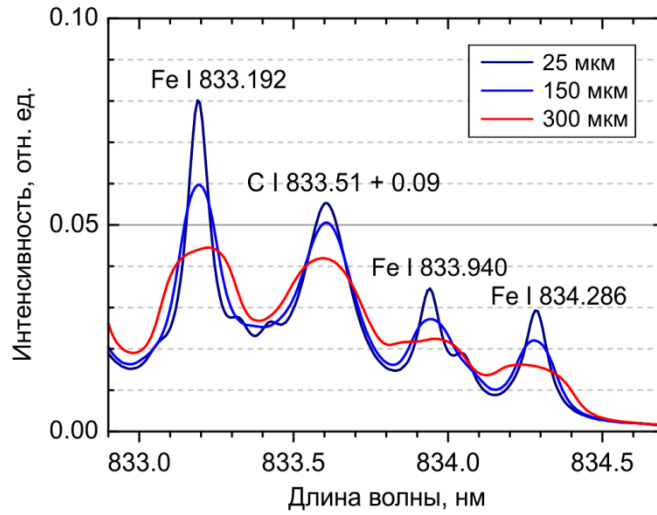


Рисунок 50. Модельные спектры стали УГОи (концентрация углерода увеличена в 3 раза) при $n_e = 6.3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $T = 0.9 \text{ эВ}$ для разных ширины входной щели спектрографа.

Можно рассчитать изменение соотношения пиковых интенсивностей с увеличением ширины щели в общем виде в предположении, что аппаратный и собственный контур линии описываются функцией Лоренца, и ширины при свертке складываются:

$$\begin{aligned} \frac{H'_1}{H'_2} : \frac{H_1}{H_2} &= \left(\frac{I_1}{w_1 + \frac{w_i}{w_1} * w_1} : \frac{I_2}{w_2 + \frac{w_i}{w_2} * w_2} \right) : \left(\frac{I_1}{w_1} : \frac{I_2}{w_2} \right) = \left[\frac{w_1}{w_2} = k, \quad \frac{w_i}{w_1} = m \right] \\ &= \frac{w_2(1 + mk)}{w_1(1 + m)} : \frac{w_2}{w_1} = \frac{1 + mk}{1 + m}, \end{aligned} \quad (133)$$

где H' и H – пиковые интенсивности после и до свертки аппаратной функцией, соответственно, I_1 , I_2 – интегральные интенсивности, w_1 , w_2 , и w_i – штарковские и инструментальная ширины, соответственно. Таким образом, если ширина аппаратной функции в несколько раз меньше собственных ширин линий ($m \rightarrow 0$), то соотношение пиковых интенсивностей будет близко к истинному (интегральному) соотношению интенсивностей линий. Если же бесконечно увеличивать ширину щели ($m \rightarrow \infty$), можно достигнуть максимального увеличения соотношения пиковых интенсивностей, которое будет равно k .

В нашем случае при $n_e = 6.3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ штарковская ширина (FWHM) линии углерода составляет 0.160 нм, а соседних линий железа – 0.054 нм. Ширина аппаратной функции при щели 25 мкм составляет 4 пикс. \times 0.00791 нм/пикс. \approx 0.032 нм, а при 500 мкм – $500/(6.45*1.52)*0.00791 \approx 0.4$ нм. Теоретическое изменение соотношения пиковых интенсивностей C:Fe при щели 500 мкм относительно несвернутых аппаратным контуром линий составит $(1+0.4/0.160*3)/(1+0.4/0.160) \approx 2.42$ раза, а для щели 25 мкм – $(1+0.032/0.160*3)/(1+0.032/0.160) \approx 1.33$ раза. То есть, при переходе с щели 25 мкм на 500 мкм соотношение увеличивается в $2.42/1.33 \approx 1.82$ раза.

Таким образом, увеличивая ширину щели, мы одновременно увеличиваем количество света, попадающего в спектрограф за единицу времени, что позволяет использовать менее высокие значения напряжения на МКП и снизить шум умножения электронов, а также увеличиваем соотношение сигнала углерода к мешающим сигналам железа в области линии углерода. На Рисунок 51 приведены сигналы углерода для образца УГ0и, полученные по описанной выше методике, при использовании щели 25 и 500 мкм при оптимальных временных условиях регистрации спектров. В обоих случаях проводилось по 10 измерений в 2 точках образца с накоплением сигнала от 5 лазерных импульсов (100 импульсов всего), спектры объединялись в единую выборку. Для достижения сопоставимых по величине сигналов на ПЗС для щели 25 мкм использовалось напряжение на МКП 850 В, а для щели 500 мкм – 600 В.

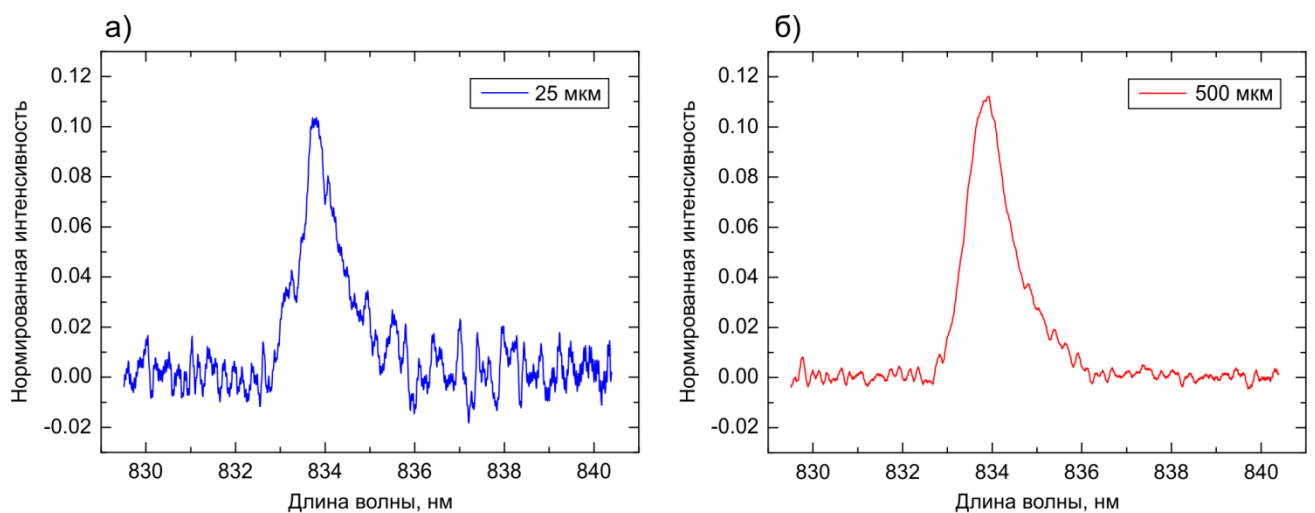


Рисунок 51. Сигнал линии C I 833.5 нм (на спектрах наблюдается штарковское смещение линии в красную область), полученный при использовании входной щели спектрографа 25мкм (а) и 500 мкм (б).

Соотношение сигнал/шум в спектрах при переходе от щели 25 мкм к 500 мкм возрастает в 4 раза при прочих равных условиях. Предел обнаружения при щели 500 мкм, оцененный по 3s – критерию, составляет 0.007 масс.% при использовании для расчетов интегрального сигнала и 0.06 масс.% при использовании пикового сигнала.

Мы зарегистрировали градуировочные спектры всех 13 образцов сталей (см. таблицу 5) и образца чистого железа для щелей 25 и 500 мкм. В качестве неизвестных образцов использовались кусочки рельс № 10, 12 и 0 (самый твердый, самый мягкий и образец с номинальной твердостью без обработки, см. таблицу 6) и образец сварного шва. Одномерная градуировочная модель, построенная по сигналу углерода после нормирования данных и вычитания спектра железа, приводила к неудовлетворительным результатам ($R^2 \sim 0.56$), по-видимому, из-за возникающих погрешностей и искажений в процессе обработки данных. Поэтому мы решили использовать многомерную регрессионную модель, построенную с использованием МГК. Расчеты проводили в программном пакете Unscrambler X.

Предобработка данных была минимальной: усреднение спектров и фильтрация шумов методом взвешенного скользящего среднего. На Рисунок 52а-б представлены графики зависимости объясненной дисперсии остатков при обучении (ERVC) и при проверке (ERVCV) с помощью кросс-валидации с удалением 1 образца из обучающего набора от числа компонент, использованных при разложении исходных данных. Мы использовали модель с числом ГК, при котором график зависимость ERVCV выходила на плато или достигала максимального значения. Для модели со спектрами при ширине входной щели 25 микрон выбрали 6 ГК, для 500 мкм – 5 ГК.

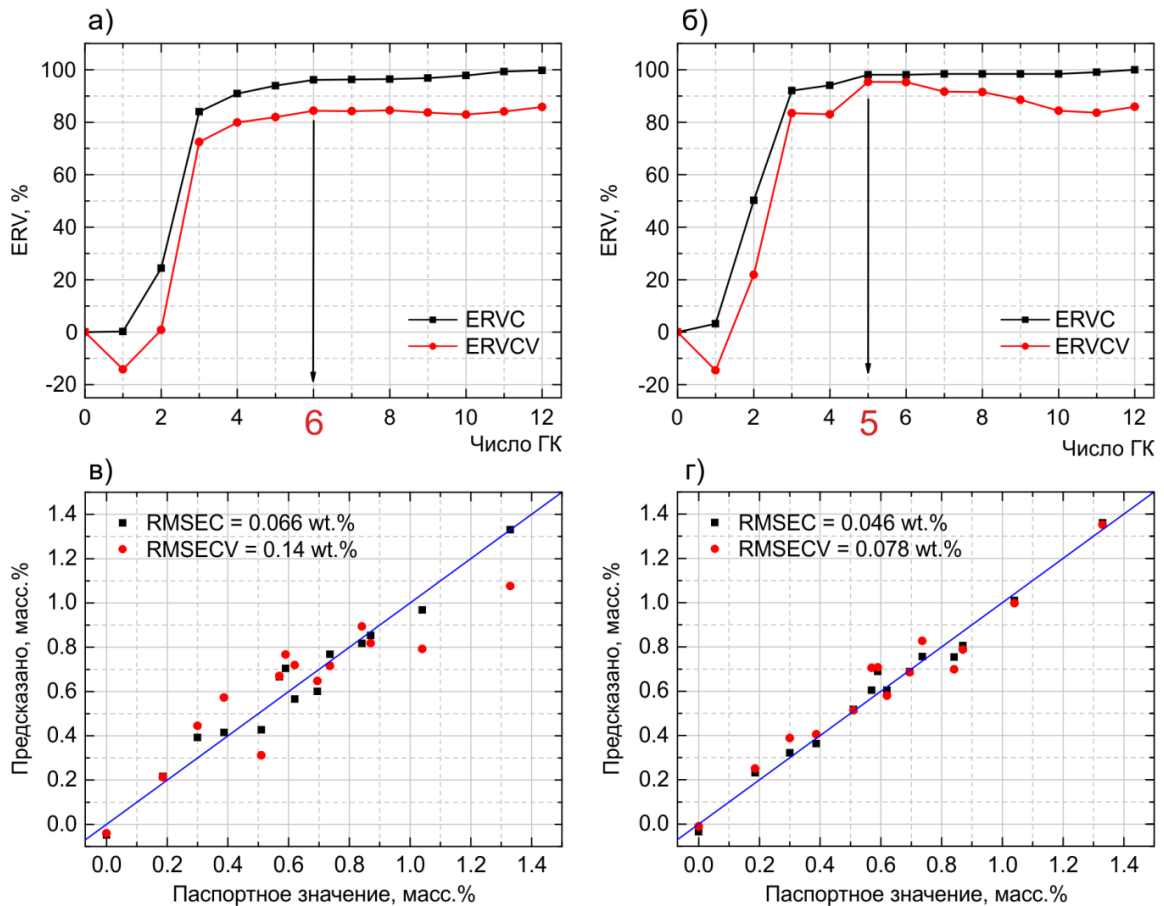


Рисунок 52. Зависимость объясненной дисперсии остатков при ширинах входной щели спектрографа 25 и 500 мкм (а, б), соответственно, от числа ГК, включенных в модель при калибровке и проверке с удалением 1 образца из обучающего набора. Графики введено – предсказано при калибровке и проверке для щелей 25 мкм (в) и 500 мкм (г).

При использовании щели 500 мкм среднеквадратичная погрешность предсказания модели при проверке с удалением одного образца из обучающего набора снизилась почти в 2 раза по сравнению с щелью 25 мкм. По обеим моделям мы определили содержание углерода в тестовых образцах и в 5 разных точках вдоль продольного сечения рельсового шва. Результаты определения представлены в таблицах 12 и 13. Для сравнения образец рельса “г” был проанализирован методом сжигания в индукционной печи в токе кислорода с последующим ИК определением CO_2 на приборе ELTRA CS-800 (Германия).

Таблица 12. Результаты определения содержания углерода в неизвестных образцах рельсовых сталей.

Образец	Ширина щели			
	25 мкм		500 мкм	
	Найдено С, масс.%	Отклонение ¹ , масс.%	Найдено С, масс.%	Отклонение ¹ , масс.%
r0	0.61	0.14	0.77	0.05
r10	0.65	0.14	0.80	0.05
r12	0.63	0.11	0.87	0.06
w1	0.71	0.13	0.79	0.09
w2	0.79	0.14	0.74	0.09
w3	0.86	0.17	0.75	0.10
w4	0.84	0.15	0.80	0.10
w5	0.86	0.16	0.72	0.09

¹ – значение рассчитано в программе Unscrambler X

Таблица 13. Усредненные результаты по образцам r0 – r10 и w1 – w5 и результаты независимого анализа образца из группы “r”.

Образец	Ширина щели		ELTRA CS-800, масс.% ± δ (p = 0.90, n = 3)
	25 мкм	500 мкм	
	найденно масс.% ± δ (p = 0.90)	найденно масс.% ± δ (p = 0.90)	
r	0.63 ± 0.03	0.81 ± 0.09	0.810 ± 0.005
w	0.81 ± 0.08	0.76 ± 0.03	–

Исследуемые образцы рельс, как будет показано в следующих разделах, сделаны из стали марки М76 или К76, или Е76 (см. таблицу 8), допустимые значения содержания углерода для которых составляют 0.71 – 0.82 масс.%. Результаты для образцов группы “r”, полученные с использованием щели 25 мкм, сильно отклоняются от ожидаемого среднего значения 0.76 масс.%, и еще сильнее – от результата независимого анализа. Скорее всего, на результате сказываются погрешности самой модели – отклонение в среднем составляет 0.15 масс.%. При щели 500 мкм модель получилась более устойчивой, отклонения примерно в 2 раза меньше, и усредненные результаты по рельсу “r” сходятся с результатами независимого анализа. Более того, результат по рельсу “w” совпадает со средним ожидаемым содержанием углерода в рельсовой стали. Исходя из всех данных для щели 500 мкм, оценка неопределенности результатов анализа составляет ~10 % на уровне $c(C) \sim 0.8$ масс.%.

4.5.2 Выбор аналитических линий и оптимизация временных условий для определения Al, Si, Ti, V, Cr, Mn

Выбор элементов для анализа был сделан в соответствии с составом марок рельсовых сталей (Таблица 8). К сожалению, такие примесные элементы, как S и P пришлось исключить из рассмотрения, так как наиболее интенсивные линии этих элементов, используемые в атомно-эмиссионном анализе сталей, лежат в области вакуумного УФ (для серы – линии основного резонансного триплета $3P - 3S^{\circ}$ S I 180.731, 182.034 и 182.625 нм, для фосфора – триплета $4S^{\circ} - 4P$ P I 177.495, 178.284, 178.766 нм [94]), и для нашего спектрометра они недоступны. Если использовать линию P I 214.914 нм [143], необходимо высокое спектральное разрешение – менее 0.03 нм, чтобы разрешить линию фосфора с линией Fe II 214.860 нм, а для нашего спектрометра с решеткой 1800 штр./мм разрешение в 2 раза хуже.

При выборе аналитических линий для определения Al, Si, Ti, V, Cr, Mn мы следовали двум простым критериям:

1. Линия должна быть максимально изолирована от линий основы – железа.
2. Интенсивность линии должна быть достаточна для количественного анализа на уровне содержания компонентов в рельсовых сталях (соотношение сигнал/шум не менее 50), но не должно наблюдаться сильного самопоглощения в диапазоне рабочих концентраций.

В качестве линий внутреннего стандарта выбирали изолированные линии железа, руководствуясь либо термодинамическим критерием – близостью энергий верхних уровней с аналитической линией (см. формулу (95)), либо корреляционным – максимумом коэффициента корреляции наборов интенсивностей аналитического и всех остальных сигналов при варьировании условий испарения [52]. Также, по возможности, мы старались использовать линии, попадающие в 1 спектральный диапазон нашего спектрографа, чтобы уменьшить количество измерений. Выбранные аналитические линии и линии внутреннего стандарта представлены в таблице 14.

При определении Al, Si, Ti, V, Cr, Mn использовался одноимпульсный вариант ЛИЭС, энергия в импульсе лазера I (см. таблицу 2) и фокусировка лазерного излучения были зафиксированы во всех измерениях (60 мДж/имп, 6 мм под поверхность, диаметр пятна ~0.4 мм). Для оптимизации временных условий регистрации сигнала мы регистрировали спектры одного из стандартных образцов для разных времен задержки при фиксированном стробе и вычисляли соотношение сигнал/фон и сигнал/шум в каждом из них. Выбирали образец с таким содержанием элемента, чтобы интенсивность аналитической линии была достаточно высокой относительно других линий при небольших временах строба (~0.5 – 1 мкс). За фон принималось значение интенсивности в точке, близкой по длине волны к аналитической линии

и сформированной непрерывным фоном плазмы и хвостами спектральных линий. За сигнал принималось пиковое значение сигнала на центральной длине волны аналитической линии за вычетом фона. Шум вычислялся как стандартное отклонение интенсивности на участке спектра, не содержащем спектральных линий. Чтобы одновременно учесть влияния фона и шума на аналитический сигнал, мы перемножали соотношения сигнал/фон и сигнал/шум друг на друга и выбирали временную область, в которой результирующая величина была максимальна. Выбор временных условий на примере линии VI 437.92 нм отражен на рисунке 53. Данные получены из усредненных по 10 импульсам спектров, зарегистрированным в 1 точке образца без накопления сигнала для образца УГ 9и (Таблица 5) при задержках 2 – 21 мкс с шагом (стробом) 1 мкс.

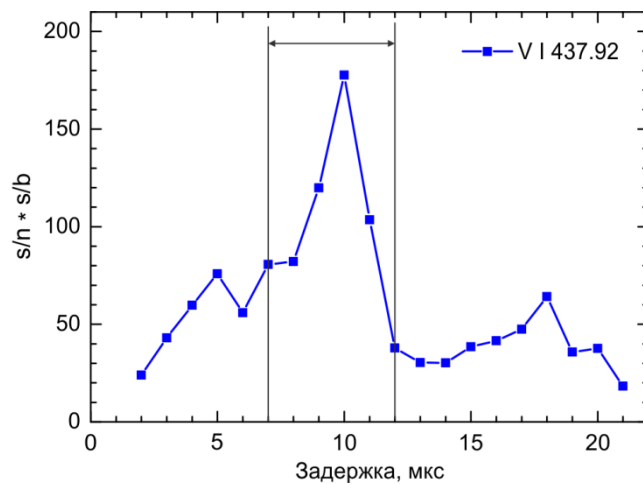


Рисунок 53. Произведение соотношений сигнал/шум и сигнал/фон в спектрах образца УГ 9и (Таблица 5) для разных времен задержки регистрации при фиксированном стробе 1 мкс.

Максимум произведения достигался во временном диапазоне 7 – 11 мкс, поэтому выбрали задержку 7 мкс и строб 5 мкс. Оптимальные временные параметры регистрации сигнала для каждого элемента представлены в таблице 14. Спектры образцов с разными содержаниями анализируемых элементов при выбранных параметрах приведены на рисунке 54.

Таблица 14. Аналитические линии, линии внутреннего стандарта и временные условия регистрации сигнала для определения элементов в низколегированных сталях.

Аналитическая линия			Линия внутреннего стандарта			Задержка, мкс	Строб, мкс	МИЗ, мкс	Накопление сигнала, имп.
λ , нм	E_{low} , эВ	E_{up} , эВ	λ , нм	E_{low} , эВ	E_{up} , эВ				
VI 437.92	0.301	3.131	–	–	–	7.0	5.0	–	1
Al I 396.15	0.014	3.143	Fe I 392.29	0.052	3.211	5.0	5.0	–	5
Mn I 404.14	2.114	5.182	Fe I 395.67	2.693	5.825	5.0	5.0	–	5
Cr II 455.87	4.073	6.792	Fe II 450.83	2.856	5.605	2.0	3.0	–	5
Ti II 457.20	1.572	4.283						–	5
Si I 288.16	0.781	5.082	Fe I 284.56	0.958	5.314	8.0	3.0	–	5
С I 833.51	7.685	9.172	–	–	–	0.5	1.0	1.5	5

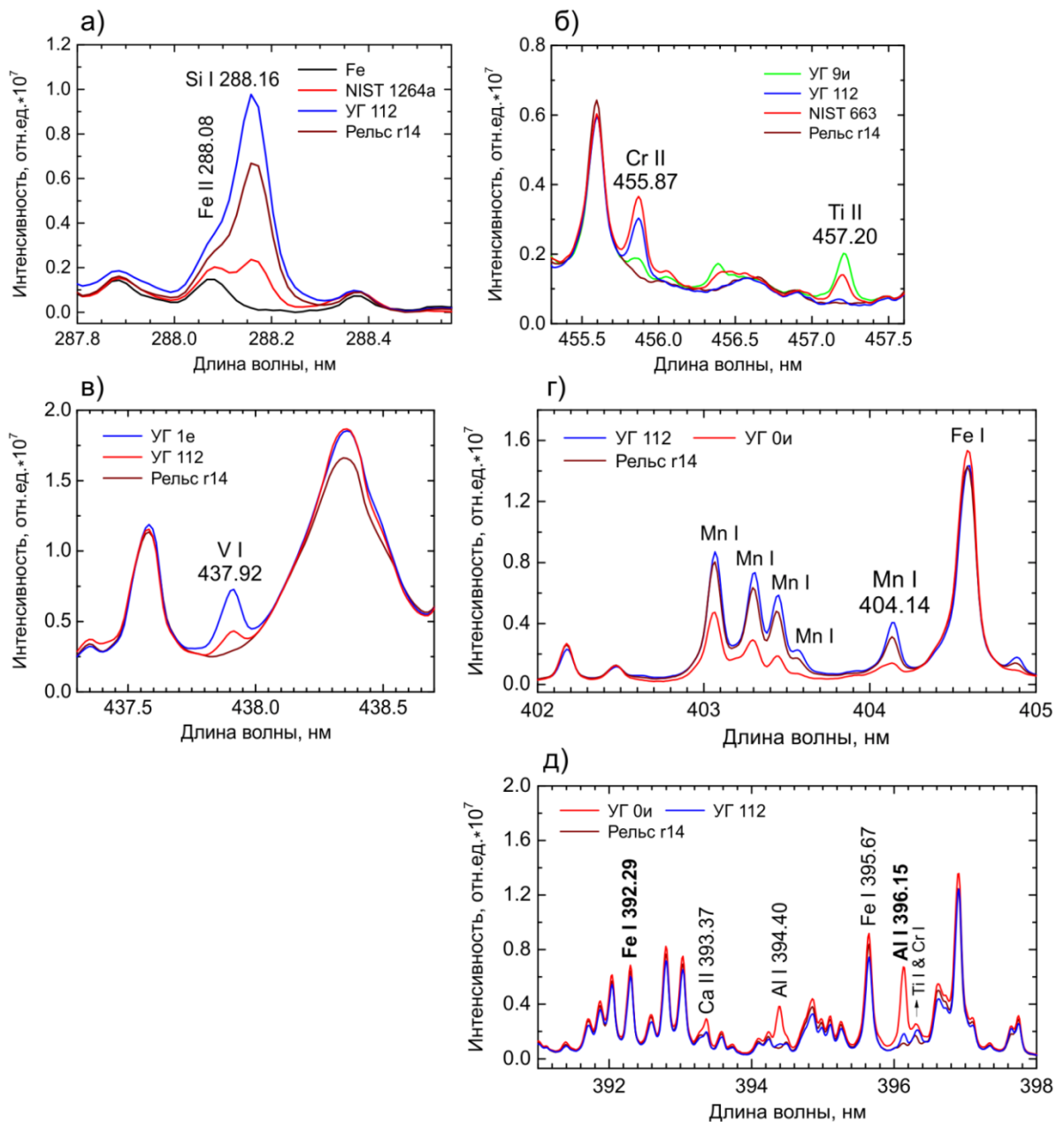


Рисунок 54. Спектры стандартных образцов и рельса, полученные в оптимальных временных условиях, для определения: а – Si, б – Cr и Ti, в – V, г – Mn, д – Al.

При работе на уровне средних содержаний элементов в рельсовых сталях (Таблица 8) выбранные линии можно считать изолированными, если использовать пиковую интенсивность в качестве аналитического сигнала. Использование интегральной интенсивности требует деконволюции линий в случае определения кремния (линии Fe II 288.076 нм и Si I 288.158 нм), марганца при $c(\text{Mn}) < 0.5$ масс.% (линии Fe I 404.064 нм и Mn I 404.136 нм), титана при $c(\text{Ti}) < 0.02$ масс.% (линии Cr I 457.167 нм и Ti II 457.197 нм), алюминия при $c(\text{Al}) < 0.01$ масс.% (линия Fe I 396.114 нм и Al I 396.152 нм). Поэтому в большинстве случаев в дальнейшем при построении градуировочных зависимостей мы использовали пиковые интенсивности при фиксированном значении длины волны аналитической линии, чтобы упростить процедуру обработки данных.

4.5.3 Градуировочные зависимости для определения Al, Si, Ti, V, Cr, Mn

Для получения аналитических сигналов определяемых элементов спектры сталей обрабатывали в соответствии с процедурой, описанной в пп. 3.2.2. При нормировании на внутренний стандарт пиковые сигналы после вычета базовой линии (пп. 3.2.2) делили друг на друга для каждого измерения. Из полученной серии данных удаляли выбросы по критерию Граббса, после чего усредняли результаты и рассчитывали неопределенность среднего значения по формуле для распределения Стьюдента ($t(p = 0.95, n - 1) * s/n^{0.5}$ [171]). Мы исследовали поведение стандартного отклонения сигнала разных элементов и выявили, что оно практически линейно зависит от концентрации (Рисунок 55, на примере хрома) в области рабочих концентраций (от $\sim 3 * c_{min}$ и выше, где c_{min} – предел обнаружения).

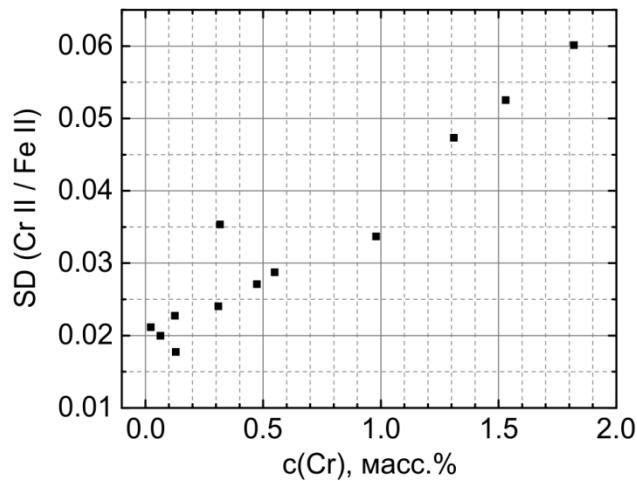


Рисунок 55. Зависимость стандартного отклонения аналитического сигнала хрома от его концентрации в образце.

То есть, в нашем случае практически постоянно относительное стандартное отклонение (s_r) сигнала, и наблюдается гетероскедастический разброс в данных. Таким образом, при построении регрессии предпосылка обычного МНК о гомоскедастичности разброса данных нарушается, и для правильной оценки параметров регрессионной модели необходимо использовать взвешенный МНК [171]. В качестве веса мы использовали величину $w_i = 1/s_i^2$ и минимизировали сумму квадратов:

$$\sum_{i=1}^m w_i e_i^2 = \sum_{i=1}^m w_i (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^m e_i'^2, \quad (134)$$

где y и \hat{y} – измеренные и предсказанные значения сигналов, соответственно, m – число градуировочных образцов. При этом нормированные на s_i остатки e_i из модели обычного МНК должны подчиняться распределению $e_i' \sim N(0, 1)$.

При построении градуировочных моделей с использованием взвешенного МНК мы использовали усредненные значения сигнала для каждого образца (1 точка для градуировки при

определенной концентрации). Использовались образцы только с сертифицированным значением концентрации определяемого элемента. Если в графике остатков при линейной градуировке наблюдалась функциональная зависимость, строили экспоненциальную модель, учитывающую самопоглощение спектральных линий. Предел обнаружения c_{min} рассчитывали по $3s_b$ критерию в соответствии с определением IUPAC [192], где за s_b мы принимали стандартное отклонение для среднего значения фонового сигнала образца чистого железа или сигнала образца с наименьшим содержанием элемента. Образцы с концентрацией ниже c_{min} исключали из градуировочного набора. Для выявления выбросов мы проводили анализ взвешенных остатков в соответствии с рекомендациями из литературы [114, гл. 3]. Взвешенные остатки проверялись на нормальность с помощью критериев Шапиро-Уилка, Колмогорова-Смирнова и др., встроенных в программный пакет OriginPro [193], при доверительной вероятности 95 %. Для определения выбросов использовался критерий Граббса а также более простой t -тест, при котором взвешенные остатки сравнивали с квантилем распределения Стьюдента при $p = 0.95$ и $f = m - 2$ (если остаток превышал его по модулю, то точка считалась выбросом [194]). Полученные градуировочные модели представлены на рисунке 56, а их метрологические характеристики – в таблице 15.

Для марганца при $c(\text{Mn}) < 1.3$ масс.% 2 точки заметно отклоняются от градуировочной характеристики – образцы УНЛ4в и ВАМ 181-1, хотя статистически и не являются выбросами. Два указанных образца (а также образец ВАМ 181-1) предназначены для химического анализа и выпущены в виде стружки, в отличие от остальных образцов для спектрального анализа в виде литых цилиндров. Мы спрессовали стружку в таблетки, что позволило получить плоскую рабочую поверхность и решило проблему закрепления образца для анализа методом ЛИЭС. Лазерный пучок при этом фокусировали в индивидуальную стружку на поверхности таблетки, размер поверхности одной стружки превышал диаметр лазерного пучка в несколько раз. Отклонение от градуировочной характеристики для образца ВАМ 181-1 наблюдается в случае алюминия (в двух других стружечных образцах содержание Al не аттестовано), но, опять же, статистически точка не является выбросом. А вот в случае ванадия точка для образца ВАМ 126-1 является выбросом. Для хрома каких-либо отклонений сигналов стружечных образцов от градуировочной зависимости не наблюдается (содержание Cr аттестовано во всех 3 стружечных образцах). Таким образом, так как условия проведения анализа литых образцов и стружек были максимально близки, отклонения аналитических сигналов для последних связаны, скорее всего, с влиянием матричных эффектов, возможно, с сильными различиями фазового состава образцов, который зависит от способа получения стали. Эти проблемы требуют отдельного исследования.

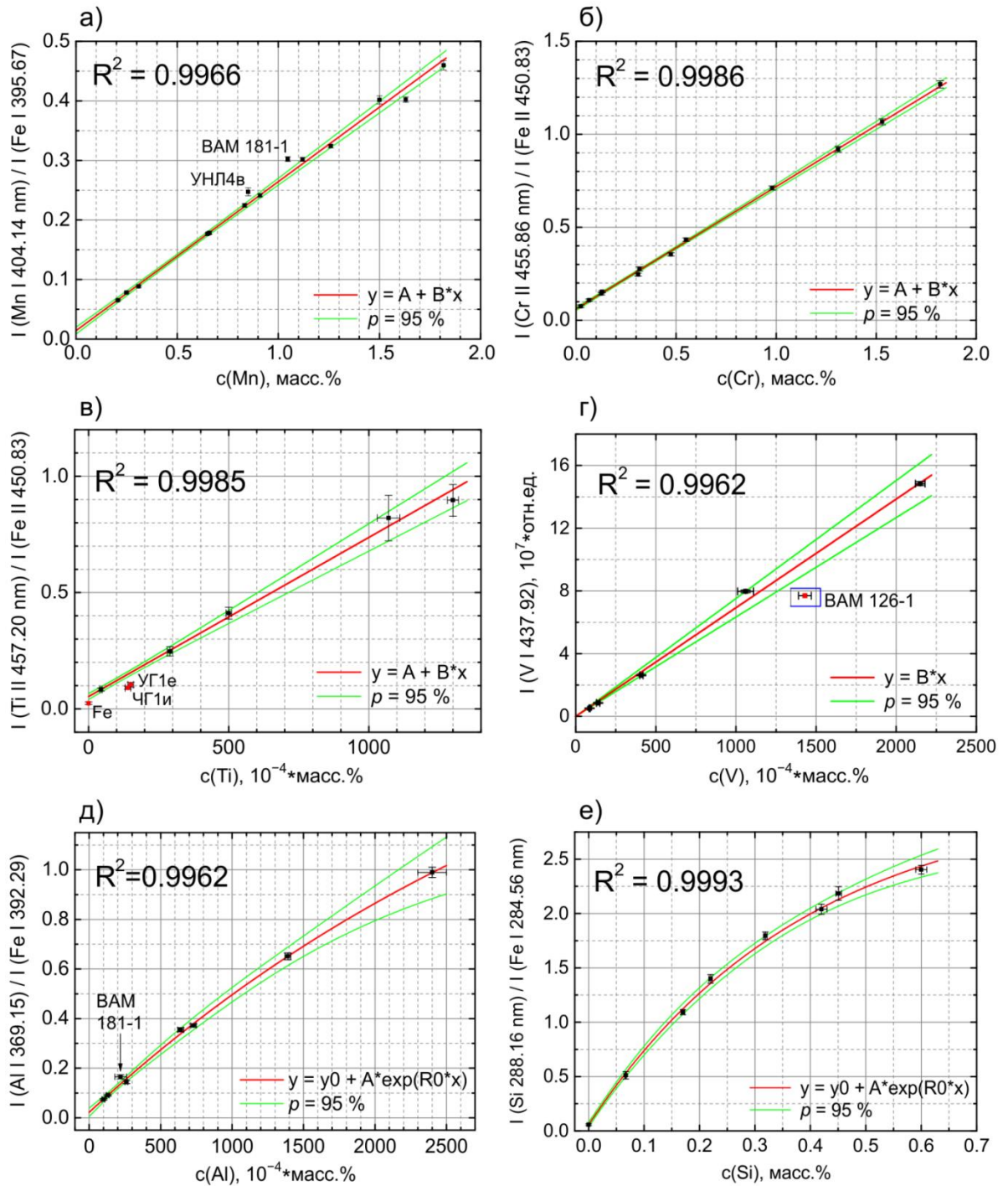


Рисунок 56. Градуировочные зависимости для определения Mn, Cr, Ti, V, Al и Si в низколегированных сталях. Точки, являющиеся выбросами, отмечены красным цветом.

В градуировочной зависимости для Ti наблюдаются выбросы – образцы ЧГ1и и УГ1е. Занижение аналитического сигнала для этих образцов мы связываем со спектральными помехами со стороны линии Cr I 457.167 нм, поскольку содержание Cr в них существенно ниже по сравнению с остальными (Таблица 5). Это подтверждается тем, что сигнал чистого железа лежит сильно ниже пересечения градуировочной зависимости с осью ординат. При высоких содержаниях (>0.1 масс.%) возрастают неопределенности как аттестованного содержания, так и аналитического сигнала титана. Возможно, это связано с неоднородностью распределения

элемента в стали, что, например, отмечено в сертификате для образца NIST 1264a (рекомендованное значение $c(\text{Ti}) = 0.24$ масс.%).

Для алюминия и, в особенности, для кремния, заметно влияние самопоглощения спектральных линий на аналитический сигнал в рабочем диапазоне концентраций (Рисунок 56). Для кремния при концентрациях выше 0.6 масс.% оно было слишком велико для сохранения прецизионности на приемлемом для количественного анализа уровне, поэтому соответствующие образцы были удалены из градуировочной модели. При этом в градуировочную зависимость для кремния был включен образец чистого железа в качестве опорной точки экспоненциальной зависимости при низких значениях концентраций для получения более адекватного доверительного интервала.

Таблица 15. Метрологические характеристики градуировочных зависимостей для определения Mn, Cr, Si, C, Al, Ti, V в низколегированных сталях.

Элемент	m	Модель	Диапазон концентраций	n_0	R^2	$RMSEC$	$NRMSEC$	$MRS D$	$BIASC$	LOD
			масс.%			масс.%	%	%	масс.%	масс.%
Mn	14	лин.	0.208 - 1.817	40	0.9966	0.046	4.9	0.7	0.008	0.006
Cr	12	лин.	0.023 - 1.82	40	0.9986	0.015	2.3	1.5	0.0007	0.015
Si	8	эсп.	0.067 - 0.60	20	0.9993	0.011	4.0	1.1	-0.003	0.0017
C	14	МГК	0.186 - 1.33	20	0.981	0.046	7.4	–	0	0.06 ¹
			10^{-4} * масс.%			10^{-4} * масс.%			10^{-4} * масс.%	10^{-4} * масс.%
Al	8	эсп.	80 - 2400	40	0.9962	26	3.6	1.5	6.6	12
Ti	5	лин.	44 - 1300	40	0.9985	39	6.1	4.1	0.2	36
V	5	лин.	87 - 2150	50	0.9962	44	5.7	1.2	4.6	6

¹ значение оценено по отношению пикового сигнала углерода к шуму по спектру, полученному при вычитании из спектра образца УГОи спектра чистого железа

R^2 – коэффициент детерминации градуировочной зависимости

$RMSEC$ – среднеквадратичная ошибка предсказания модели при обучении:

$$RMSEC = (\sum_{i=1}^m (c_i - \hat{c}_i)^2 / m)^{0.5}, NRMSEC = RMSEC / \bar{c} * 100\%$$

$MRS D$ – усредненное по всем образцам относительное стандартное отклонение для среднего значения аналитического сигнала: $MRS D = \sum_{i=1}^m \left(\frac{(\sum_{j=1}^{n_0} (I_{ij} - \bar{I}_i)^2 / (n_0 - 1))}{n_0} \right)^{0.5} / m * 100\% = \sum_{i=1}^m \frac{SD_i}{\sqrt{n_0}} / m * 100\%$

$BIASC$ – смещение среднего предсказанного значения концентрации относительно среднего паспортного значения: $BIASC = \sum_m (c_i - \hat{c}_i) / m$

LOD – предел обнаружения: $LOD = y^{-1}(3 * SD_{min} / \sqrt{n_0} + y(0))$, где SD_{min} – SD сигнала для образца с наименьшим содержанием, $y(c)$ – градуировочная функция, а y^{-1} – обратная функция для y .

Мы провели анализ нескольких образцов рельса “r” (Таблица 16.), отличающихся микроструктурой и твердостью из-за режима использованной термообработки. Обработке не был подвергнут образец рельса r14 (Таблица 6). Найденные значения концентраций элементов соответствуют ГОСТ 51685 – 2000 для рельсовых сталей. В соответствии с таблицей 8 возможная марка стали, использованная для изготовления анализируемого рельса, – М, К или E76.

Таблица 16. Результаты определения элементов в образцах рельс с помощью ЛИЭС и методом рентгеновской флуоресценции.

Обра зец	Эле мент	n_0	ЛИЭС					XRF ¹				
			c , масс. %	$\pm\delta_1$ ($p=0.95$)	$\pm\delta_2$ ($p=0.95$)	ε_1 , %	ε_2 , %	c , масс. %	$\pm\delta_1$ ($p = 0.95$, $f = 5$)	$\pm\delta$	ε_1 , %	ε , %
r10	Mn	40	0.93	0.017	0.020	1.8	2.2	0.89	0.01	0.03	1.0	3.3
r12			0.91	0.013	0.019	1.4	2.1					
r14			0.89	0.019	0.018	2.1	2.1					
r10	Cr	40	0.024	0.009	0.012	38	50	0.040	0.005	0.008	12	20
r12			0.038	0.008	0.012	21	32					
r14			0.043	0.011	0.012	26	28					
r1	Si	20	0.279	0.007	0.011	2.7	4.0	0.38	0.03	0.08	7	21
r12			0.279	0.015	0.011	5.4	4.0					
r11			0.277	0.009	0.011	3.2	4.0					
			10^{-4} * масс. %									
r10	Al	40	85	8	23	10	27	<LOD	–	–	–	–
r12			85	8	23	9	26					
r14			74	6	24	8	32					
r10	V	50	12	4	–	30	–	<LOD	–	–	–	–
r10, 12, 14	Ti	40	<LOD	–	–	–	–	<LOD	–	–	–	–

¹ Коммерческий портативный прибор “Niton XL3” (Thermo Scientific) в режиме “General metals”

n_0 – число параллельных измерений в методе ЛИЭС без учета выбросов

δ_1 – доверительный интервал, рассчитанный для среднего из n_0 параллельных измерений

δ_2 – доверительный интервал, рассчитанный из градуировочной зависимости

δ – неопределенность прибора для XRF

ε – относительные неопределенности

В итоге была достигнута сходимость результатов определения марганца и хрома методом ЛИЭС и независимым методом рентгеновской флуоресценции (РФА) на коммерческом приборе “Niton XL3”. Неопределенности для метода ЛИЭС оказались в 2 раза выше, чем для РФА. В случае кремния результаты ЛИЭС и РФА значительно различаются, однако, возможно, что метод РФА дает неправильный результат, так как кремний является легким элементом, плохо определяемым методом РФА. Чувствительность метода РФА оказалась недостаточной для определения алюминия на уровне 0.008 масс.% (результат ЛИЭС). Также методом ЛИЭС были обнаружены следы ванадия в стали, однако данный результат может быть недостоверным, так как определенная концентрация лишь в 2 раза превосходит предел обнаружения (см. таблицу 15).

В таблице 17 приведены погрешности (Δ при доверительной вероятности 95 %) результата анализа сталей методом фотоэлектрического спектрального анализа (спектрометрия в электрической искре), установленные нормами ГОСТ 18895-97 [195], для диапазонов концентраций элементов, характерных для рельсовых сталей (Таблица 8).

Таблица 17. Нормы и нормативы контроля точности при анализе сталей методом фотоэлектрического спектрального анализа (ГОСТ 18895-97 [195]).

Элемент	Массовая доля элементов, %	Погрешность результата анализа Δ , %	Допускаемое расхождение, %	
			между результатами двух параллельных измерений	между результатами спектрального и химического анализов
Углерод	0.50-1.00	0.04	0.03	0.04
Кремний	0.20-0.50	0.03	0.03	0.03
Марганец	0.50-1.00	0.04	0.03	0.04
	1.00-2.0	0.08	0.07	0.08
Хром	0.20-0.50	0.024	0.020	0.030
	0.50-1.00	0.04	0.03	0.04
Алюминий	0.005-0.010	0.003	0.003	0.004
	0.010-0.020	0.006	0.005	0.006
	0.020-0.050	0.012	0.010	0.012
Ванадий	0.020-0.050	0.008	0.007	0.009
	0.050-0.10	0.012	0.010	0.014
	0.10-0.20	0.016	0.013	0.020
Титан	0.005-0.010	0.004	0.003	0.004
	0.010-0.020	0.008	0.007	0.008
	0.020-0.050	0.012	0.010	0.012

На основании полученных при построении градуировочных зависимостей значений *NRMSEC* и *MRSD* (Таблица 15) можно сделать вывод, что прецизионность измерений (*MRSD*)

превышает правильность ($NRMSEC$) в 1.5–7 раз, поэтому при сопоставлении требований ГОСТ по величине Δ и наших результатов мы опирались на величину $RMSEC$. Можно сделать вывод, что разработанные способы определения Mn, Cr, Al, V, Ti и Si в низколегированных углеродистых сталях методом ЛИЭС удовлетворяют требованиям ГОСТ 18895-97. Для углерода достигнутая точность определения методом ЛИЭС с использованием линии C I 833.51 нм немного не достигает требований ГОСТ.

4.5.4 Анализ сварного рельсового шва

Мы провели определение Mn и Al в рельсовом шве, полученным алюмотермической сваркой двух рельс (Рисунок 57, измерения в 71 точке вдоль продольного сечения шва с шагом 1 мм, диаметр пятна ~0.4 мм, 20 параллельных измерений после 5 – 10 очищающих импульсов). Результаты анализа представлены на рисунке 58.

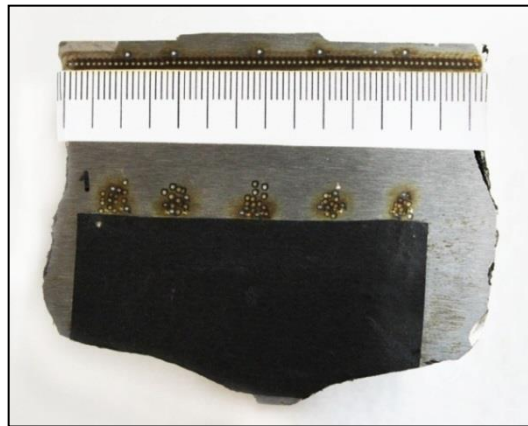


Рисунок 57. Фото продольного сечения сварного шва двух рельс (слева направо: рельс 1, область сварки, рельс 2). Шаг шкалы – 1 мм, диаметр пятна лазера ~0.4 мм.

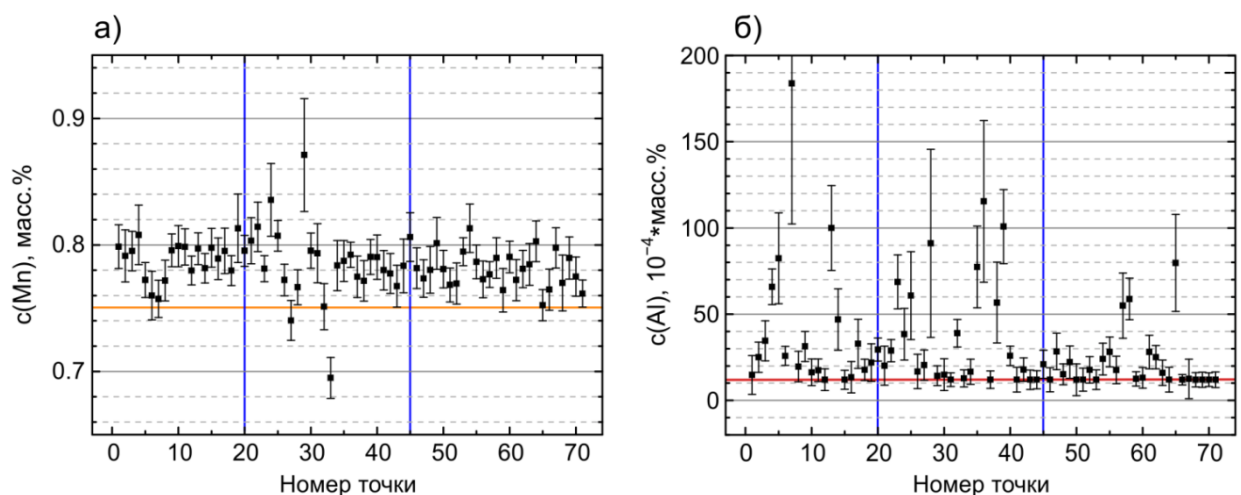


Рисунок 58. Результаты определения марганца (а) и алюминия (б) в сварном рельсовом шве (в центре синими линиями отмечена область шва). Оранжевой линией отмечено минимально допустимое содержание Mn в рельсовой стали по ГОСТ 51685 – 2000, красной линией отмечен полученный нами предел обнаружения Al при определении методом ЛИЭС.

В целом, содержание Mn и Al удовлетворяет требованиям ГОСТ 51685 – 2000 для рельсовых сталей (Таблица 8). Однако в некоторых точках в области сварки наблюдаются существенные отклонения содержания Mn от среднего значения (максимальное и минимальное значения – 0.871 и 0.695 масс.% – статистически по критерию Граббса являются выбросами). Для Al в большинстве точек определенное содержание ($15 - 30 \cdot 10^{-4}$ масс.%) находится вблизи предела обнаружения ($12 \cdot 10^{-4}$ масс.%), либо сигнал меньше фонового и определение невозможно ($c < LOD$). Наблюдаются случайные отклонения в точках, принадлежащих как областям рельс, так и области сварного шва, причем неопределенности содержаний в этих точках очень высоки по абсолютному значению ($20 - 80 \cdot 10^{-4}$ масс.%). Это может говорить о неравномерном распределении алюминия в стали за счет присутствия нерастворенной формы – включений Al_2O_3 [196]. Тем не менее, среднее значение $c(Al)$ не превосходит предельно допустимое ($250 \cdot 10^{-4}$ масс.%) для рельсовой стали марок М, К или Е76 во всех точках.

4.6 Количественный анализ высоколегированных нержавеющей сталей

При переходе к анализу высоколегированных нержавеющей сталей с высокими содержаниями хрома и никеля доминирующим мешающим фактором становятся спектральные помехи, поскольку никель и, особенно, хром имеют практически такой же богатый эмиссионный спектр, как и железо. В частности, наиболее часто используемая при анализе низколегированных углеродистых сталей для определения кремния линия Si I 288.16 нм перекрывается с линиями хрома. Согласно термодинамическому моделированию для образца стали С9 с минимальным содержанием кремния (0.21 масс.%, Таблица 7) при $n_e = 1.6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ с учетом разрешения нашего спектрометра при достаточно высоких температурах возбуждения (1 эВ) будет наблюдаться перекрывание с ионными линиями Cr II 288.086, 288.186 и 288.192 нм и Fe II 288.076 нм, при $T = 0.8 \text{ эВ}$ – с ионными Cr II 288.086 и 288.192 нм, Fe II 288.076 нм и атомной линией Cr I 288.113 нм, при $T = 0.6 \text{ эВ}$ – с атомными линиями хрома Cr I 288.113 и 288.196 (Таблица 18). Стоит отметить, что некоторые вышеперечисленные линии по критерию Рэлея формально разрешаются (ширина аппаратной функции $\sim 0.06 \text{ нм}$), но могут значительно превышать по интенсивности сигнал кремния и оказывать значимое влияние на него (при $T = 0.8 \text{ эВ}$ даже наблюдается смещение максимума наблюдаемого пика на длину волны 288.08 нм). Таким образом, влияния как ионных, так и атомных мешающих линий затрудняют выбор временных условий регистрации спектров плазмы, при которых линия кремния изолирована (подобрать такие условия фактически невозможно).

Второй проблемой при анализе высоколегированных сталей является то, что концентрация железа варьируется до 1.5 раз, и его, вообще говоря, уже нельзя использовать в качестве внутреннего стандарта. Мы решили не приводить результаты, полученные при нормировании аналитических линий на линии железа и построении градуировочных зависимостей с использованием концентраций элементов, нормированных на концентрацию железа. Даже если значения коэффициента детерминации в этом случае максимальные, при анализе неизвестного образца необходимо знать марку стали и приблизительное содержание железа, что нас не устраивает.

Таблица 18. Результаты идентификации линий в спектре образца С9 при $n_e = 1.6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и различных температурах в области 288 нм.

T эВ	λ_{max} нм	Частица	λ линии нм	h Вт/(ср*мм2*нм)	Вклад	E_{low} эВ	E_{up} эВ		
1	288.08	Fe II	288.0756	1.37E-01	0.27	0.986	5.289		
		Cr II	288.0863	3.07E-01	0.6	2.455	6.758		
		Si I	288.1578	3.28E-02	0.15	0.781	5.083		
	288.17	Cr II	288.1861	6.50E-02	0.3	5.670	9.972		
		Cr II	288.1924	9.76E-02	0.45	4.298	8.599		
0.8	288.08	Cr I	288.1958	7.69E-03	0.04	3.410	7.711		
		Fe II	288.0756	3.96E-02	0.14	0.986	5.289		
		Fe II	288.0832	5.93E-03	0.02	3.425	7.728		
		Fe I	288.0845	6.96E-03	0.03	2.759	7.062		
		Cr II	288.0863	9.67E-02	0.35	2.455	6.758		
		Cr I	288.1126	2.03E-02	0.07	2.983	7.285		
		Si I	288.1578	5.13E-02	0.19	0.781	5.083		
		Cr II	288.1861	9.21E-03	0.03	5.670	9.972		
		Cr II	288.1924	1.95E-02	0.07	4.298	8.599		
		Cr I	288.1958	1.39E-02	0.05	3.410	7.711		
		0.6	288.14	Fe I	288.0373	2.69E-03	0.02	2.693	6.996
				Fe I	288.0579	4.35E-03	0.04	1.011	5.314
				Cr I	288.0623	7.33E-03	0.06	0.968	5.272
Fe II	288.0756			2.08E-03	0.02	0.986	5.289		
Fe I	288.0845			6.46E-03	0.06	2.759	7.062		
Cr II	288.0863			8.50E-03	0.07	2.455	6.758		
Cr I	288.1126			2.43E-02	0.21	2.983	7.285		
Si I	288.1578			3.29E-02	0.29	0.781	5.083		
Cr I	288.1958			1.60E-02	0.14	3.410	7.711		
Cu I	288.2931			3.79E-03	0.03	1.389	5.689		

Одномерные градуировочные зависимости для всех элементов строились по пиковым интенсивностям соответствующих аналитических линий с использованием взвешенного МНК. Мы апробировали множество аналитических линий и вариантов обработки данных (сигнал с вычетом и без вычета базовой линии, с нормированием на линии железа [197]).

В результате для определения кремния по линии Si I 288.16 нм мы выбрали максимальную задержку регистрации (26 мкс [197]), при которой соотношение сигнал/шум оставалось на приемлемом уровне, а влияния ионных линий хрома были минимальны. Образец С8 с максимальным содержанием кремния был исключен из градуировочного набора, так как, во-первых, концентрация кремния в нем очень далеко отстоит от среднего значения в обучающем наборе по сравнению с остальными образцами, а во-вторых, для него наблюдается сильное самопоглощение линии кремния. Поскольку даже в этом случае не удалось получить хорошую градуировочную зависимость ($R^2 = 0.88$ [197]), мы решили апробировать линию Si I 212.41 нм. Спектральных помех в этой области значительно меньше, основная мешающая

линия – Ni I 212.481 нм. Однако она отстоит достаточно далеко от линии кремния – на 0.07 нм при теоретическом разрешении 0.062 нм, – и не превосходит ее по интенсивности при выбранных условиях регистрации (Таблица 19). В результате получается более качественная градуировочная зависимость ($R^2 = 0.95$), чем по линии 288.16 нм. Нами также были рассмотрены другие спектральные диапазоны для определения кремния: линии кремния в диапазоне 250 – 254 нм не подходят из-за перекрытия с интенсивными линиями железа и хрома, а в диапазоне 220 – 222 нм – железа и никеля.

При определении легирующих компонентов-металлов были использованы диапазоны 345 – 365 нм и 399 – 413 нм. Оптимальные условия для регистрации аналитических сигналов представлены в таблице 19. В первом диапазоне наблюдается ряд не перекрывающихся с железом линий никеля (Рисунок 59а), а во втором – марганца и хрома (Рисунок 59б). Наилучшие результаты достигались при использовании линий Mn I 404.14 нм, Cr I 401.247 нм, Ni I 349.296 нм в качестве аналитических.

Таблица 19. Аналитические линии и временные условия регистрации спектров для определения элементов в высоколегированных сталях.

Аналитическая линия			Линия внутреннего стандарта			Задержка, мкс	Строб, мкс	Накопление сигнала и энергия в импульсе
λ , нм	E_{low} , эВ	E_{up} , эВ	λ , нм	E_{low} , эВ	E_{up} , эВ			
Mn I 404.14	2.114	5.182	–	–	–	5.0	5.0	1 (60 мДж)
Cr I 401.247	3.889	6.978	–	–	–	5.0	5.0	
Ni I 349.296	0.109	3.658	Fe I 349.057	0.052	3.603	5	2	
Si I 212.41	0.781	6.616	–	–	–	1.0	3.5	1 (15 мДж)

В целом, как и следовало ожидать, нормирование сигнала на линии внутреннего стандарта (железа) ухудшало градуировочные зависимости при использовании в качестве независимой переменной концентрации определяемого элемента [197]. Следовательно, использовались ненормированные сигналы. Единственное исключение составила градуировочная зависимость для никеля – наилучшие результаты были получены при нормировании аналитической линии Ni I 349.296 нм на внутренний стандарт Fe I 349.06 нм (Рисунок 61). Причина улучшения заключается в том, что линия никеля подвержена самопоглощению, которое особенно становится заметным для образца С5 с максимальным содержанием элемента, но, в то же время, концентрация железа и интенсивность его линии уменьшаются с увеличением концентрации никеля (Рисунок 60). В результате, самопоглощение корректируется при нормировке за счет уменьшения интенсивности опорного сигнала. Данный эффект стоит

рассматривать как случайный. Достиженные метрологические характеристики представлены в таблице 20, где также приведены значения R_I^2 – коэффициента детерминации между предсказанными и паспортными значениями концентраций элементов, отличающегося от R^2 для градуировочной зависимости, для корректного сопоставления с многомерными градуировками.

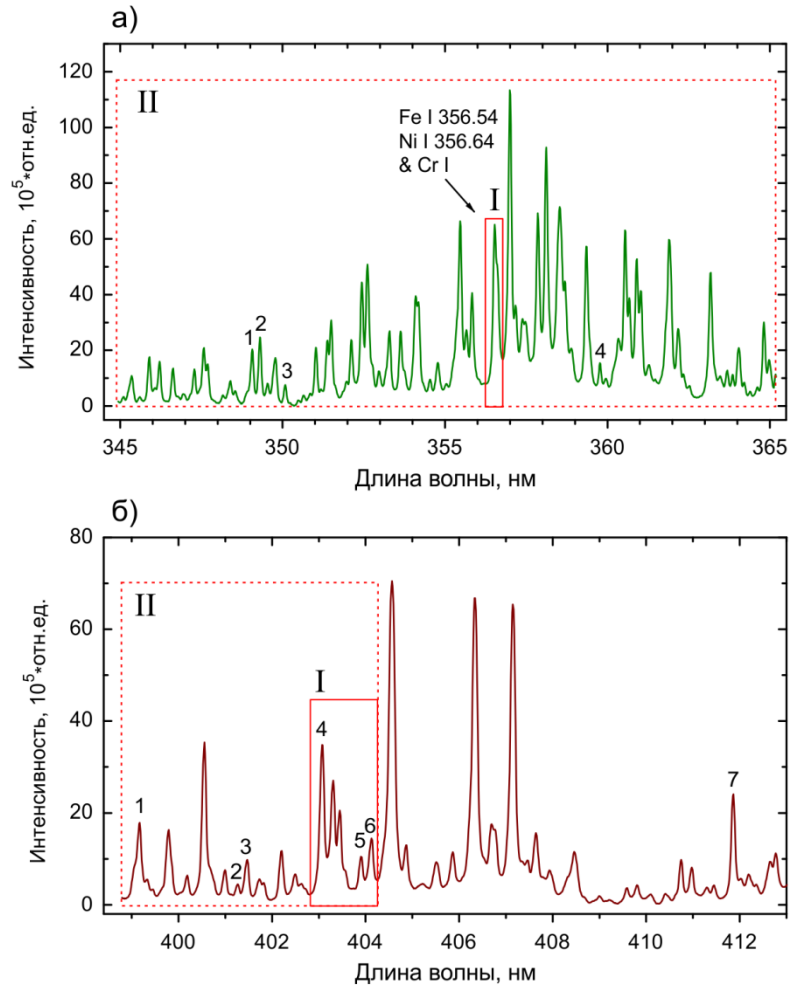


Рисунок 59. Спектры образца высоколегированной стали С2 (Таблица 7). В области 355 нм (а) отмечены линии: 1 – Fe I 349.06 нм, 2 – Ni I 349.30 нм, 3 – Ni I 350.085 нм, 4 – Ni I 359.77 нм. В области 406 нм (б): 1 – Cr I 399.11 нм, 2 – Cr I 401.25 нм, 3 – Fe I 401.45 нм, 4 – Mn I 403.08 нм, 5 – Cr I 403.09 нм, 6 – Mn I 404.14 нм, 7 – Fe I 411.85 нм. Красными прямоугольниками отмечены диапазоны, выбранные для построения многомерных градуировочных моделей. Для определения никеля пробовали использовать как узкий спектральный диапазон (а, I), так и весь зарегистрированный спектр (а, II) в области 355 нм. Для определения марганца использовали узкий диапазон (б, I), хрома – широкий (б, II).

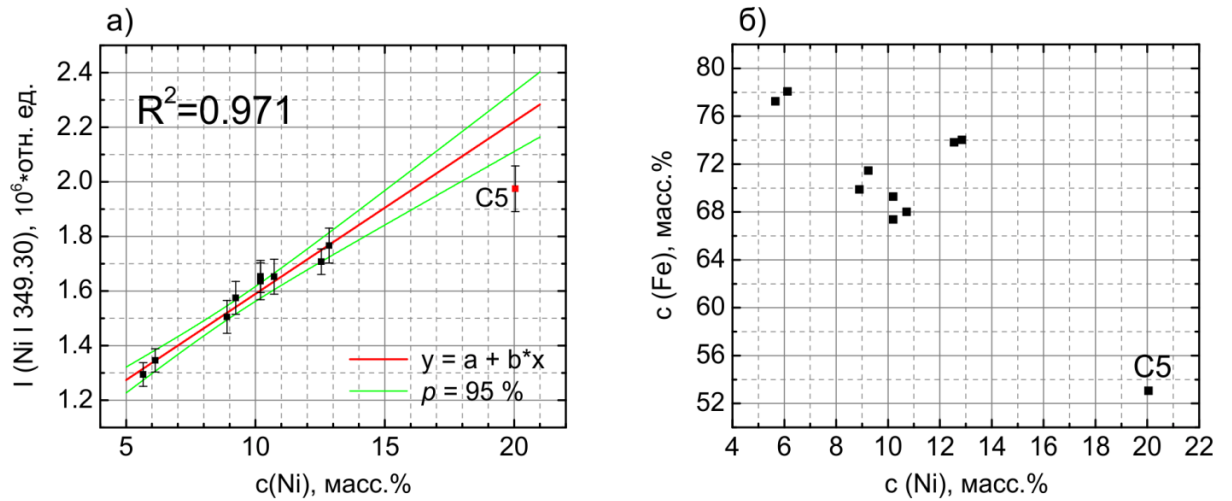


Рисунок 60. а) Градуировочная зависимость, построенная с использованием ненормированной интенсивности линии никеля (для образца С5 наблюдается сильное самопоглощение, и он является выбросом). б) Антикореляция концентраций железа и никеля в градуировочных образцах высоколегированных сталей.

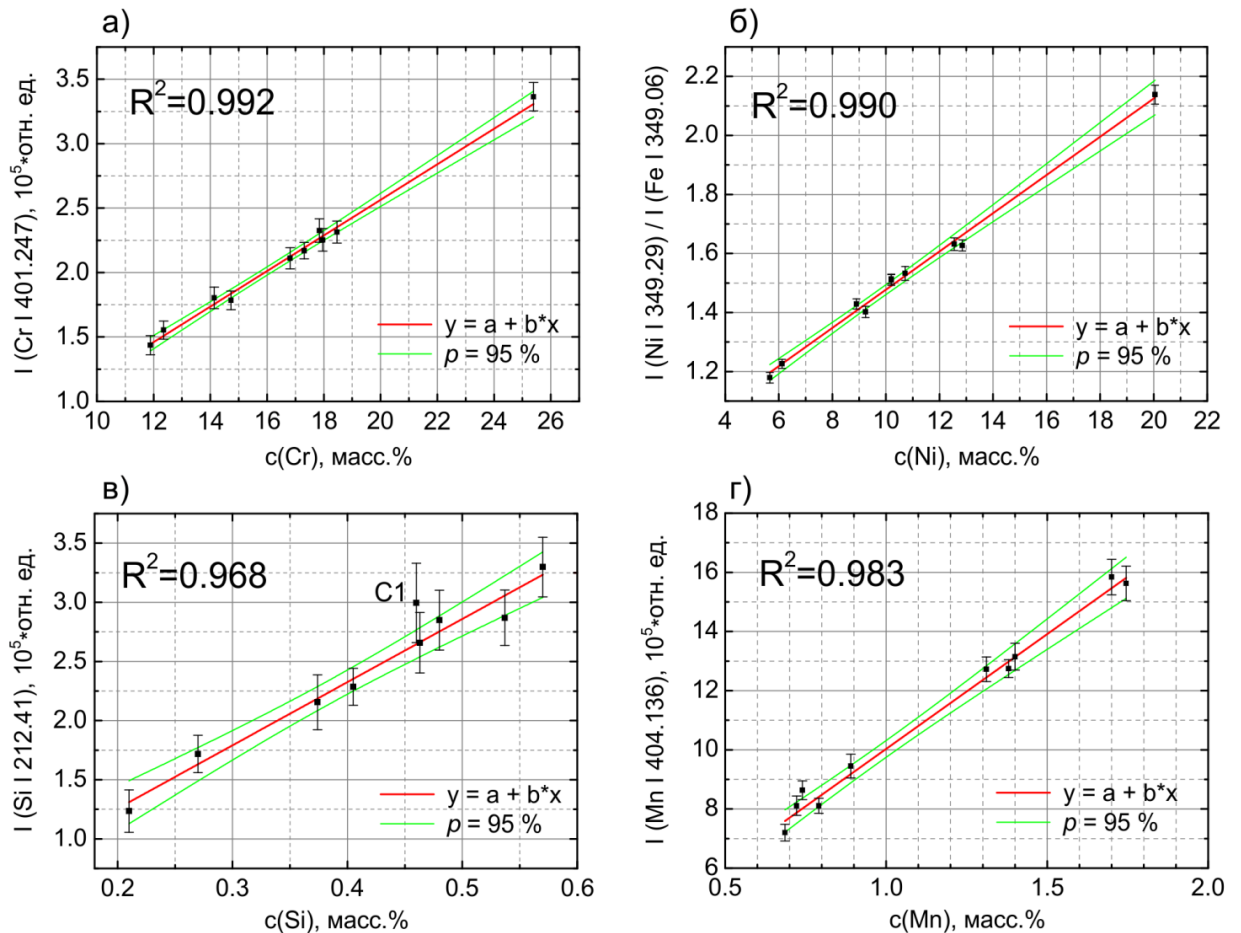


Рисунок 61. Градуировочные зависимости для определения Cr (а), Ni (б), Si (в), Mn (г) в высоколегированных сталях.

Таблица 20. Метрологические характеристики при определении элементов в высоколегированных сталях по выбранным линиям (Таблица 19) с использованием одномерных градуировочных зависимостей.

Элемент	m	Диапазон, масс.%	n	$MRSD$, %	R_I^2	$RMSEC$, масс.%	$rRMSEC$, %	$BIASC$, масс.%	LOD , масс.%
Mn	10	0.686 - 1.745	25	1.7	0.989	0.042	5.0	0.009	0.05
Cr	10	11.888 - 25.39	25	1.9	0.994	0.298	1.8	0.034	0.8
Ni	10	5.66 - 20.05	25	0.6	0.994	0.306	3.2	-0.008	0.35
Si	9	0.21 - 0.57	25	4.7	0.948	0.027	6.3	0.005	0.04

Поскольку в случае высоколегированных сталей для некоторых элементов (например, Si) невозможно полностью избавиться от межэлементных влияний с помощью временной селекции сигналов, использование многомерных градуировочных моделей для решения данной проблемы выглядит перспективным. Мы решили проверить, улучшает ли многомерная регрессия правильность количественного анализа для кремния, а также ухудшается ли правильность для остальных элементов (Mn, Cr, Ni), если в качестве входных данных использовать спектральные диапазоны с заведомо перекрывающимися линиями. Как и в случае определения углерода в низколегированных сталях, мы использовали регрессию на главных компонентах. Спектральные диапазоны, использованные для определения Ni, Cr и Mn по МГК, отмечены на рисунке 59, а для Si и Cr – на рисунках 59 и 62. Предобработка данных для Ni, Mn и Cr была минимальной (вычет базовой линии как минимального значения интенсивности в регистрируемом за 1 измерение полном диапазоне, удаление выбросов, усреднение спектров, выбор данных из узкого диапазона), а для Si дополнительно вычиталась линейная базовая линия в выбранном спектральном диапазоне.

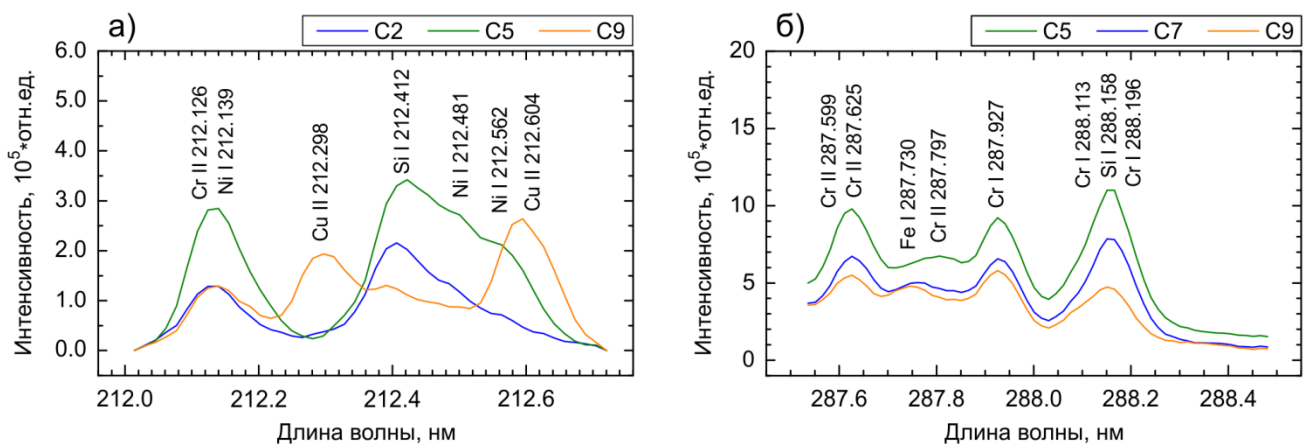


Рисунок 62. Участки спектров высоколегированных сталей, использованные при построении многомерных регрессионных моделей для Si (а) и Cr (б). На Рисунок б) отмечены линии, наблюдаемые при больших временах задержки регистрации (температура 0.6 эВ, Таблица 18).

Спектр образца С9 сильно отличался от спектров остальных образцов (Рисунок 62а) из-за очень высокого для стали содержания меди (1.94 масс.%), а спектры образца С5 выделялись за счет самых высоких содержаний как хрома, так и никеля (Рисунок 62 а, б).

Хорошо известно, что модель с разложением матрицы исходных данных на ГК при увеличении их количества с некоторого момента начинает описывать шумы, поэтому необходимо внимательно выбирать оптимальное число ГК. Мы комбинировали известные способы для определения оптимального числа ГК (см. разд. 2.4) и принимали решение в зависимости от наблюдаемых результатов. При анализе предсказательной способности с учетом значимости различий в величинах $RMSECV$ по критерию Фишера применяли кросс-валидацию с удалением 1 образца из обучающего набора, и использовали уровень значимости $\alpha = 0.25$ в соответствии с рекомендациями из литературы [118]. Так как из экспериментальных данных было известно, что RSD сигнала пропорционально концентрации, мы использовали не абсолютное, а относительное значение $rRMSECV$, рассчитываемое по формуле:

$$rRMSECV = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{c_i - \hat{c}_i}{\hat{c}_i} \right)^2}. \quad (135)$$

Выбор числа ГК продемонстрирован на примере определения кремния (Рисунок 63). Вклад векторов счетов для каждой ГК изображен на рисунке 63б – при числе ГК, большем 4, счета не вносят значимого вклада в модель. Объясненная дисперсия остатков при обучении снижается ниже 5 % при числе ГК, большем или равном 4 (Рисунок 63в). Минимум среднеквадратичной ошибки предсказания при кросс-валидации наблюдается для 4 ГК. Критическое значение коэффициента Фишера составляло $F(0.75, 8, 8) = 1.64$, и в соответствии с критерием (87) число компонент могло бы быть снижено до 3. Однако из графиков нагрузок видно (Рисунок 63а), что в четвертой нагрузке еще наблюдаются неслучайные вариации на длинах волн, соответствующих линиям компонентов сталей (Рисунок 62а). Поэтому в данном случае мы выбрали 4 ГК. Стоит отметить, что образец С8, как и в случае одномерных градуировок, был исключен из обучающего набора. При включении данных для С1 в многомерную модель последняя становилась неустойчивой, и при кросс-валидации и приводила к неправильным результатам предсказания концентраций ($rRMSECV \sim 16\%$ при 4 ГК), поэтому этот образец также исключили из обучающего набора. Стоит отметить, что для С1 наблюдались наибольшие отклонения от одномерной градуировочной зависимости (Рисунок 61) (статистически точка не являлась выбросом), а воспроизводимость спектров для этого образца от измерения к измерению была заметно хуже, чем для остальных образцов.

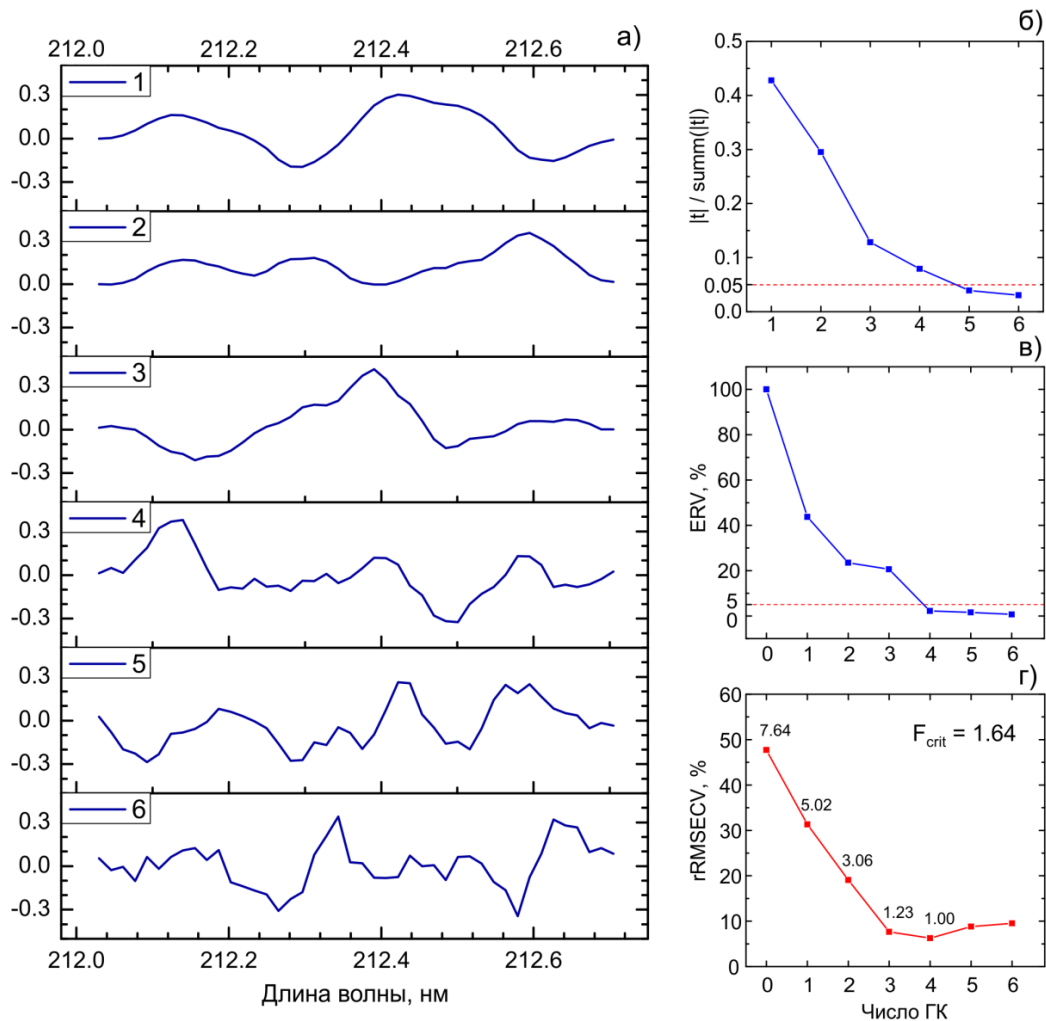


Рисунок 63. Графики нагрузок (а), вклада векторов счетов в модель (б), объясненной дисперсии остатков при обучении (в) и относительной среднеквадратичной ошибки предсказания при кросс-валидации с указанием отношений значений $rRMSECV$ для числа ГК $h < h^*$ к минимальному и критического значения коэффициента Фишера при $\alpha = 0.25$ и $f_1 = f_2 = 8$ (г).

В случае остальных элементов мы действовали при выборе числа ГК аналогичным образом. При определении никеля образец С5 не включался в модель, так как линия Ni I 356.637 нм в узком выбранном спектральном диапазоне, как и другие линии Ni в полном диапазоне, подвержены самопоглощению (Рисунок 60а).

Параметры стабильных многомерных градуировочных моделей представлены в таблице 21, а графики предсказательной способности при кросс-валидации – на рисунке 64. На примере никеля при использовании в качестве входных данных полного спектрального диапазона, регистрируемого за 1 измерение, мы апробировали построение регрессии по алгоритмам ПЛС1 и ПЛС2 (в последнем случае в матрицу концентраций включались никель, хром, кремний, марганец и железо). Использование широкого спектрального диапазона для предсказания концентрации никеля по сравнению с узким позволило уменьшить как абсолютную ($RMSECV$), так и относительную ($rRMSECV$) среднеквадратичные ошибки предсказания при кросс-валидации в 2 раза.

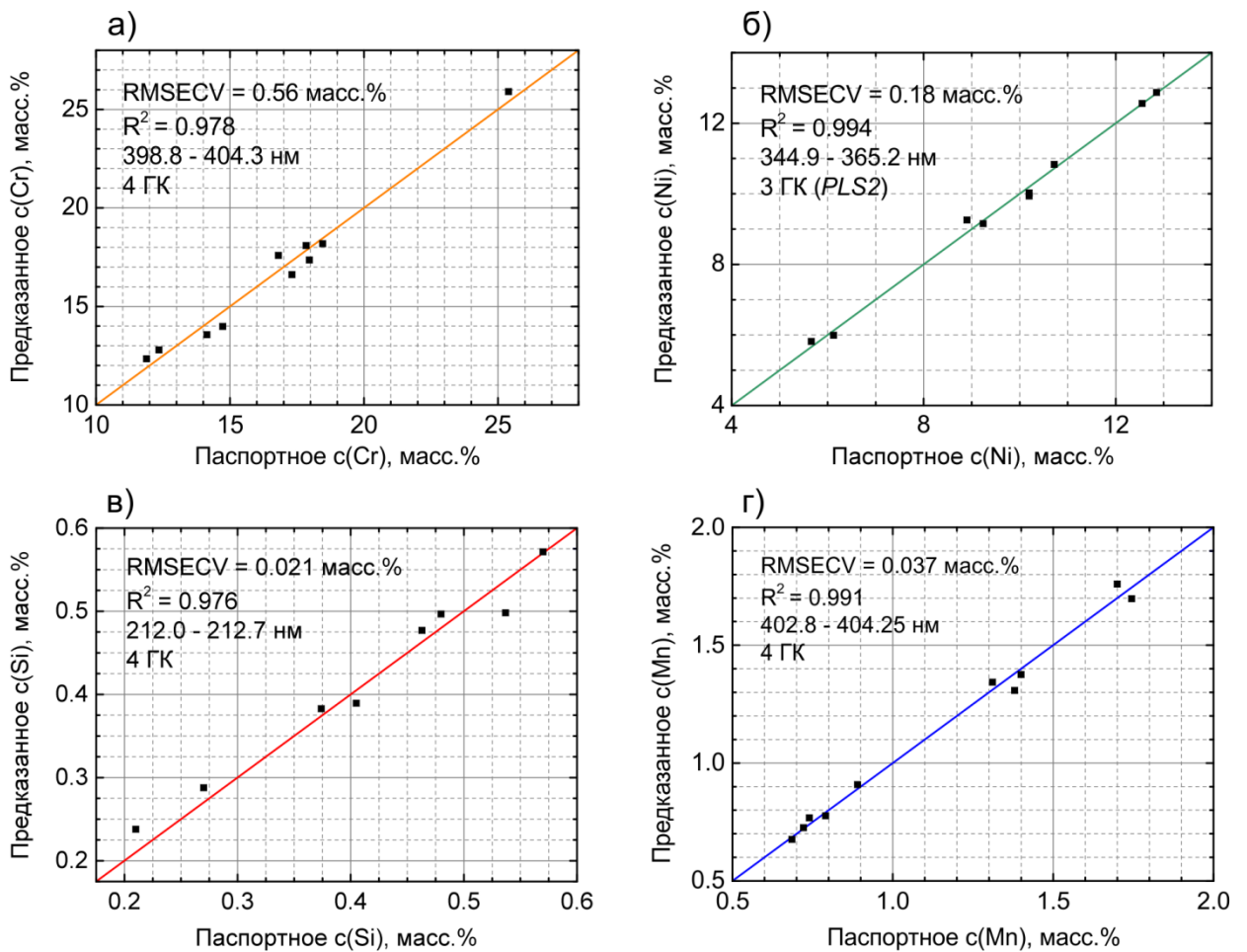


Рисунок 64. Графики введено-предсказано при кросс-валидации с удалением 1 образца из обучающего набора при определении Cr (а), Ni (б), Si (в), Mn (г) в высоколегированных сталях с использованием МГК регрессии.

Таблица 21. Характеристики входных данных и предсказательной способности многомерных градуировочных моделей.

	Спектральный диапазон	m	k	Число ГК ¹	R_I^2	$RMSECV$, масс.%	$rRMSECV$, %	$BIASCV$, масс.%
Mn	402.8 - 404.25	10	104	4	0.991	0.037	2.8	-0.003
Si	212.0 - 212.7	8	44	4	0.976	0.021	6.2	-0.008
Cr	287.55 - 288.5	10	64	5	0.971	0.62	4.0	0.004
Cr	398.8 - 404.3	10	392	4	0.978	0.56	3.6	-0.048
Ni	356.2 - 356.8	9	37	4	0.934	0.61	6.0	-0.113
Ni	344.9 - 365.2	9	1390	4	0.991	0.28	3.3	-0.018
Ni	344.9 - 365.2	9	1390	3 (ПЛС1)	0.989	0.28	3.1	-0.044
Ni	344.9 - 365.2	9	1390	3 (ПЛС2)	0.994	0.18	2.1	-0.0002

¹ Если в графе “Число ГК” не приводится метод построения регрессии, то подразумевается МГК

k – число точек (пикселей детектора) входных данных в выбранном спектральном диапазоне, спектральная ширина пикселя составляет $\sim 0.0142 - 0.0156$ нм, полная ширина на полувысоте аппаратной функции, близкой к Лоренцевой, – $\sim 0.057 - 0.062$ нм

Это обусловлено присутствием большого количества (~20) интенсивных спектральных линий Ni в данном широком диапазоне. Использование алгоритма ПЛС2 позволило уменьшить ошибки предсказания еще в 1.5 раза по сравнению с МГК и ПЛС1. Относительно одномерных градуировочных зависимостей значимое улучшение предсказательной способности наблюдалось только в случае использования алгоритма ПЛС2. Предсказание концентрации хрома по данным в диапазоне 288 нм приводит к худшим результатам по сравнению с диапазоном 400 нм, что связано с неоптимальными для определения хрома экспериментальными условиями в диапазоне 288 нм, подобранными для анализа кремния. Многомерная градуировка для хрома в диапазоне 398.8 – 404.3 нм ухудшает результаты предсказания в ~2 раза по сравнению с одномерной по линии Cr I 401.25 нм. Возможно, это происходит из-за малого вклада сигналов хрома в суммарные данные и самопоглощения линии Cr I 399.11 нм (Рисунок 59б). Если для многомерных градуировок использовать узкий спектральный диапазон, содержащий только изолированную линию хрома Cr I 401.25 нм, то мы приходим к такому же результату, как и в случае одномерных зависимостей. То есть, в данном случае ошибки предсказания обусловлены не перекрыванием сигналов, а неконцентрационными факторами (матричными эффектами). Для марганца наблюдается улучшение правильности анализа по многомерным градуировкам по сравнению с одномерными почти в 2 раза – по-видимому, имели место спектральные помехи со стороны крыльев линий хрома Cr I 403.09 нм и очень интенсивной линии железа Fe I 404.58 нм на длине волны линии Mn I 404.14 нм (см. Рисунок 59б), которые ухудшали одномерные градуировки. Для кремния результаты многомерных и одномерных градуировок оказались сопоставимыми.

Таким образом, многомерные модели предпочтительны при анализе высоколегированных сталей методом ЛИЭС в случае перекрывания сигналов, можно достичь лучшей правильности, если в используемом диапазоне присутствует большое количество линий определяемого элемента. В случае достаточно изолированных сигналов можно использовать более простые одномерные градуировочные модели. Недостаток многомерных линейных моделей с разложением исходных данных на ГК заключается в высокой чувствительности к сильно отклоняющимся данным, как это произошло при определении кремния при включении образца С1 в модель.

5 ВЫВОДЫ

1) Разработанный аппаратно-программный комплекс со стробируемой электронно-оптической камерой позволяет проводить спектральные измерения в диапазоне 205 – 920 нм и диагностику лазерно-индуцированной плазмы на воздухе с временным разрешением до 10 нс, а также может объединяться в единый измерительный комплекс с LabVIEW-совместимыми устройствами. Выявлено, что использование оптоволоконной шайбы для переноса изображения с люминофора ЭОП на ПЗС с уменьшением вызывает потери оптического сигнала на краях в 3-4 раза, поэтому использование шайб с коэффициентом переноса 1:1 предпочтительнее. При напряжении на МКП 750 В, накоплении сигнала на ПЗС от 10 импульсов (срабатываний ЭОП) и бинировании сигнала от 100 пикселей достигается значение RSD для единичного измерения 0.7 %. Ключевыми характеристиками комплекса являются: возможность аппаратного улучшения соотношения сигнал/шум за счет накопления сигнала на ПЗС-матрице от многих лазерных импульсов, визуализация спектра в режиме реального времени, предварительная обработка серий спектральных данных для автоматизации количественного анализа.

2) Экспериментально измерены и рассчитаны аппаратные контуры линий при варьировании ширины входной щели с учетом геометрической конфигурации спектрометра, ширины входной щели, плотности штрихов дифракционной решетки, размера канала МКП и пикселя камеры. Получено полное совпадение экспериментальных и расчетных контуров для щелей 25, 50 и 100 мкм. Установлено, что спектральное разрешение регистрирующей системы при минимально доступной ширине щели 25 мкм ($R \sim 7000$ при 400 нм) лимитируется пространственным разрешением усилителя яркости.

3) Варьирование температуры возбуждения и электронной плотности при фиксировании атомизованной массы при термодинамическом моделировании спектров гомогенной стационарной лазерной плазмы известного элементного состава позволяет достичь хорошего совпадения (коэффициент корреляции $\sim 0.92 - 0.98$) модельных и экспериментальных пространственно интегрированных спектров сталеи, зарегистрированных в узком временном интервале (0.25 мкс). Наблюдаемые расхождения, прежде всего, связаны с неоднородностью лазерной плазмы и различным вкладом излучения «горячей» и «холодной» частей плазмы в пространственно интегрированный спектр. Для учета неоднородностей плазмы необходимо усложнение модели источника. Существенным затруднением при моделировании является отсутствие данных о штарковских параметрах большинства линий, и приходится ограничиваться собственной оценкой их значений.

4) Алгоритм автоматической идентификации наблюдаемых пиков позволяет учитывать вклад различных эмиссионных линий в интегральную интенсивность пиков без предварительной диагностики лазерной плазмы. Это позволяет провести оценку пригодности той или иной линии для анализа конкретного объекта, в том числе углеродистых низколегированных и высоколегированных нержавеющей сталей. В автоматическом режиме было идентифицировано абсолютное большинство наблюдаемых пиков в спектрах низколегированных и высоколегированных сталей, зарегистрированных в 3-х диапазонах.

5) При помощи термодинамического моделирования доказана невозможность использования линии $\text{C I } 247.856 \text{ нм}$ для определения углерода в низколегированных углеродистых сталях из-за перекрытия с линией $\text{Fe II } 247.857 \text{ нм}$. Предложенная для определения углерода в сталях на воздухе линия $\text{C I } 833.51 \text{ нм}$ из-за эффекта Штарка перекрывается с линиями $\text{Fe I } 833.192 \text{ нм}$, $\text{Fe I } 833.940 \text{ нм}$. Однако штарковская ширина линий железа в несколько раз меньше, что позволяет улучшить соотношение пиковых сигналов углерода и железа при увеличении ширины входной щели спектрографа. Более того, при увеличении ширины щели увеличивается количество излучения, попадающего в спектрограф, и улучшается соотношение сигнал/инструментальный шум (до 4 раз). При максимально доступной ширине щели (500 мкм) улучшилась правильность предсказания содержания углерода: $RMSECV$ снизилась до 0.08 масс. % (в 2 раза по сравнению с 25 мкм).

6) Предложены способы определения Al, Si, Ti, V, Cr, Mn в низколегированных (рельсовых) сталях методом ЛИЭС. Для определения элементов выбраны аналитические линии $\text{Al I } 396.15$, $\text{Si I } 288.16 \text{ нм}$, $\text{Ti II } 457.20$, $\text{V I } 437.92$, $\text{Cr II } 455.87$, $\text{Mn I } 404.14$. При использовании линий железа в качестве внутреннего стандарта среднее относительное стандартное отклонение для среднего значения сигнала при 20 – 50 параллельных измерениях составило 0.7 – 1.5 % (для Ti – 4 %). Правильность определения варьировалась в пределах 2 – 6 %. Достигнутые метрологические характеристики удовлетворяют требованиям ГОСТ 18895-97, предъявляемым при спектральном анализе сталей. Достигнута сходимость результатов определения Mn и Cr в неизвестных образцах рельс методом ЛИЭС с результатами независимого анализа методом рентгеновской флуоресценции.

7) Апробированы 2 подхода для определения основных компонентов (Si, Cr, Mn, Ni) в высоколегированных сталях: одномерные классические и многомерные градуировочные модели. В случае изолированных сигналов простые одномерные модели приводят к неопределенности предсказания концентраций ($RMSEC$), сопоставимой с результатами многомерных моделей, построенных при перекрывающихся сигналах. Многомерные модели позволяют добиться улучшения правильности, если в используемом диапазоне присутствует большое количество (>10) интенсивных линий определяемого элемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noll, R. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and applications / R.Noll. – Berlin: Springer-Verlag, 2012. – 543 p.
2. Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and applications / Ed. by A.W.Miziolek, V.Palleschi, I. Schechter. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006, – 638 p.
3. Кремерс, Д.А. Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия / Д.А.Кремерс, Л.И.Радзиемски; пер. с англ. под ред. Н.Б. Зорова. – Москва: Техносфера, 2009. – 360 с.
4. Gaona, I. Evaluating the use of standoff LIBS in architectural heritage: surveying the Cathedral of Málaga / I.Gaona, P.Lucena, J. Moros, F.J.Fortes, S.Guirado, J.Serrano, J.J.Laserna J. Anal. At. Spectrom. - 2013. - V.28, P.810.
5. Maurice, S. ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale crater, Mars / S.Maurice et.al. // J. Anal. At. Spectrom. - 2016. – V.31, P.863.
6. Gaft, M. Industrial Online Raw Materials Analyzer Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / M.Gaft, L.Nagli, Y.Groisman, A.Barishnikov // Appl. Spectrosc. - 2014. - V.68, No.9, P.1004.
7. Sturm, V. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for 24/7 Automatic Liquid Slag Analysis at a Steel Works / V.Sturm, R.Fleige, M.de Kanter, R.Leitner, K.Pilz, D.Fischer, G.Hubmer, R.Noll // Anal. Chem. - 2014. - V.86, P.9687.
8. Noll, R. Laser-induced breakdown spectroscopy – From research to industry, new frontiers for process control / R.Noll, V.Sturm, Ü.Aydin, D.Eilers, C.Gehlen, M.Höhne, A.Lamott, J.Makowe, J.Vrenegor // Spectrochim. Acta Part B. - 2008. - V.63, P.1159.
9. Balzer, H. Systematic line selection for online coating thickness measurements of galvanised sheet steel using LIBS / H.Balzer, S.Hölter, V.Sturm, R.Noll // Anal. Bioanal. Chem. - 2006. - V.385, P.234.
10. Noll, R. Concept and operating performance of inspection machines for industrial use based on laser-induced breakdown spectroscopy / R.Noll, I.Mönch, O.Klein, A.Lamott // Spectrochim. Acta Part B. - 2005. - V.60, P. 1070.
11. Merk, S. Increased identification rate of scrap metal using Laser Induced Breakdown Spectroscopy Echelle spectra / S.Merk, C.Scholz, S.Florek, D.Mory // Spectrochim. Acta Part B. - 2015. - V.112, P.10.
12. Scharun, M. Laser-induced breakdown spectroscopy with multi-kHz fibre laser for mobile metal analysis tasks – A comparison of different analysis methods and with a mobile spark-discharge

- optical emission spectroscopy apparatus / M.Scharun, C.Fricke-Begemann, R.Noll // Spectrochim. Acta Part B. - 2013. - V.87, P.198.
13. Zhang, Y. Comparison of the Analytical Performances of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Spark-OES / Y.Zhang, Y.Jia, J.Chen, X.Shen, Y.Liu, L.Zhao, D.Li, P.Han, Z.Xiao, H.Ma // ISIJ International. - 2014. - V.54, No.1, P.136.
 14. Hahn, D.W. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields / D.W.Hahn, N.Omenetto // Appl. Spectrosc. - 2012. - V.66, P.347.
 15. Грим, Г. Уширение спектральных линий в плазме / Г. Грим. Пер. с англ. под ред. Г.А. Кобзева и Г.В. Шолина. – М.: Мир, 1978. – 319 с.
 16. Померанцев, А.Л. *Хемометрика в Excel: учебное пособие* / Томск: ТПУ, 2014. – 435 с.
 17. Kennedy, P.K. A First-Order Model for Computation of Laser-Induced Breakdown Thresholds in Ocular and Aqueous Media: Part I-Theory / P.K.Kennedy // IEEE J. Quantum Electron. – 1995. - V.31, No.12, P.2241.
 18. Алешкевич, В.А. Курс общей физики. Оптика / В.А.Алешкевич. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 320 с.
 19. Bloembergen, N. Laser-induced electric breakdown in solids / N.Bloembergen // IEEE J. Quantum Electron. – 1974. - V. 10, No.2, P.375.
 20. Zysset, B.J. Time-Resolved Measurements of Picosecond Optical Breakdown / B.J.Zysset, G.Fujimoto, T.F.Deutsch // Appl. Phys. B. – 1989. V.48, P.139.
 21. Kennedy, P.K. A First-Order Model for Computation of Laser-Induced Breakdown Thresholds in Ocular and Aqueous Media: Part II-Comparison to Experiment / P.K.Kennedy, S.A.Boppart, D.X.Hammer, B.A.Rockwell, G.D.Noojin, W.P.Roach // IEEE J. Quantum Electron. – 1995. - V.31, No.12, P.2250.
 22. Анисимов, С.И. Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И.Анисимов, Б.С.Лукьянчук // Успехи физических наук. - 2002. - Т.172. - № 3. - С.301.
 23. Nuckolls, J.H. Laser-Induced Implosion and Thermonuclear Burn / J.H.Nuckolls, in Proceedings of the Third Workshop on Laser Interaction and Related Plasma Phenomena; ed. by H.J.Schwarz, H.Hora. – 1974. - V.3B. - P.399.
 24. Анисимов, С.И. Действие излучения большой мощности на металлы / С.И.Анисимов, Я.А.Имас, Г.С.Романов, Ю.В.Ходыко. – Москва: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1970, – 272 с.
 25. Зоров, Н.Б. Качественный и количественный анализ объектов окружающей среды методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии / Н.Б.Зоров, А.М.Попов, С.М.Зайцев, Т.А.Лабути // Успехи химии. - 2015. - Т.84. - № 10. - С.1021.

26. Bogaerts, A. Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling? / A.Bogaerts, Zh.Chen, R.Gijbels, A.Vertes // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2003. - V.58. - P.1867.
27. Autrique, D. The role of mass removal mechanisms in the onset of ns-laser induced plasma formation / D.Autrique, G.Clair, D.L'Hermite, V.Alexiades, A.Bogaerts, B.Rethfeld // *J. Appl. Phys.* - 2013. - V.114. - P.023301.
28. Autrique, D. Revisiting the interplay between ablation, collisional, and radiative processes during ns-laser ablation / D. Autrique, I. Gornushkin, V. Alexiades, Z. Chen, A. Bogaerts, B. Rethfeld // *Appl. Phys. Lett.* - 2013. - V.103. - P.174102.
29. Chichkov, B.N. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids / B.N.Chichkov, C.Momma, S.Nolte, F. von Alvensleben, A.Tünnermann // *Appl. Phys. A.* - 1996. - V.63. - P.109.
30. Labutin, T.A. Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / T.A.Labutin, V.N.Lednev, A.A.Ilyin, A.M.Popov // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2016. - V.31, P.90.
31. Khater, M.A. Time-integrated laser-induced plasma spectroscopy in the vacuum ultraviolet for the quantitative elemental characterization of steel alloys / M.A.Khater, P. van Kampen, J.T.Costello, J.-P.Mosnier, E.T.Kennedy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2000. - V.33, P.2252.
32. Radziemski, L.J. Laser-Induced Breakdown Spectra in the Infrared Region from 750 to 2000 nm Using a Cooled InGaAs Diode Array Detector / L.J.Radziemski, D.A.Cremers, M.Bostian, R.C.Chinni, C.Navarro-Northrup // *Appl. Spectrosc.* - 2007. - V.61, No.11, P.1141.
33. Трубников, Б.А. Плазма. Физический энциклопедический словарь / Под ред. Прохорова А.М. – М.: Советская энциклопедия. – 1983.
34. Котельников, И.А. Лекции по физике плазмы / И.А.Котельников, Г.В.Ступаков. – Новосибирск: НГУ. – 1996. – 136 с.
35. Effenberger, A.J. Jr. Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra / A.J.Effenberger Jr., J.R.Scott // *Sensors.* - 2010. - V.10, P.4907.
36. Dreyer, C.B. Study of sub-mJ-excited laser-induced plasma combined with Raman spectroscopy under Mars atmosphere-simulated conditions / C.B.Dreyer, G.S.Mungas, P.Thanh, J.G.Radziszewski // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2007. - V.62, P.1448.
37. Aguilera, J.A. A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure / J.A.Aguilera, C.Aragón // *Appl. Phys. A.* - 1999. - V.69 [Suppl.], P.S475.
38. Van der Mullen, J.A.M. Excitation equilibria in plasmas; a classification / J.A.M. van der Mullen // *Phys. Rep.* - 1990. - V.191, P.109.

39. Cristoforetti, G. Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion / G.Cristoforetti, A.De Giacomo, M.Dell'Aglio, S.Legnaioli, E.Tognoni, V.Palleschi, N.Omenetto // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2010. - V.65, P.86.
40. Lochte-Holtgreven, W. In *Plasma diagnostics. Ch. 3. Evaluation of plasma parameters* / Ed. by W. Lochte-Holtgreven. – New-York: AIP press, 1995. – 928 p.
41. Richter, J. In *Plasma diagnostics. Ch. 1. Radiation of hot gases* / Ed. by W. Lochte-Holtgreven. – New-York: AIP press, 1995. – 928 p.
42. Shabanov, S.V. Radiation from asymmetric laser-induced plasmas collected by a lens or optical fiber / S.V.Shabanov, I.B.Gornushkin, J.B.Winefordner // *Appl. Opt.* - 2008. - V.47, No.11, P.1745.
43. Эйнштейн, А. Собрание научных трудов. Т. 3. Работы по кинетической теории, теории излучения и основам квантовой механики / под ред. И.Г.Петровского и др. – М.: Наука, 1966. – 632 с.
44. Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия: Общие вопросы спектроскопии / М.А.Ельяшевич. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2014. – 246 с.
45. Звелто О. Принципы лазеров / Пер. с англ. под науч. ред. Т.А. Шмаонова. СПб: Лань, 2008, 720 с.
46. Traving, G. In *Plasma diagnostics. Ch. 2. Interpretation of line broadening and line shift* / Ed. by W. Lochte-Holtgreven. – New-York: AIP press, 1995, 928 p.
47. Попов, А.М. Experimental measurements of Stark widths for Mn I lines in long laser spark / А.М.Попов, Т.Ф.Ахметжанов, Т.А.Лабути, С.М.Зайтсев, Н.В.Зоров, Н.В.Чекалин // *Spectrochim. Acta Part B.* - [Accepted for publication].
48. Gornushkin, I.B. Line broadening mechanisms in the low pressure laser-induced plasma / L.A.King, B.W.Smith, Nicoló Omenetto, J.D.Winefordner // *Spectrochim. Acta Part B.* - 1999. - V.54, P.1207.
49. Popov A. M., Colao F., Fanton R. Spatial confinement of laser-induced plasma to enhance LIBS sensitivity for trace elements determination in soils // *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, V. 25, P. 837–848.
50. Bulajic, D. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy / D.Bulajic, M.Corsi, G.Cristoforetti, S.Legnaioli, V.Palleschi, A.Salvetti, E.Tognoni // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2002. - V.57, P.339.
51. Ciucci, A. CF-LIPS: A new approach to LIPS spectra analysis / A.Ciucci, V.Palleschi, S.Rastelli, A.Salvetti, D.P.Singh, E.Tognoni // *Laser and Particle Beams.* - 1999. - V.17, No.4, P.793.

52. Labutin, T.A. Comparison of the thermodynamic and correlation criteria for internal standard selection in Laser-Induced Breakdown Spectrometry / T.A.Labutin, S.M.Zaytsev, A.M.Popov, I.V.Seliverstova, S.E.Bozhenko, N.B.Zorov // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2013. - V.87, P.57.
53. Aguilera, J.A. Spatial characterization of laser-induced plasmas by deconvolution of spatially resolved spectra / J.A.Aguilera, C.Aragón, J.Bengoechea // *Appl. Opt.* - 2003. - V.42, No.30, P.5938.
54. Aguilera, J.A. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements / J.A.Aguilera, C.Aragón // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2004. - V.59, P.1861.
55. Aragón, C. Spatial distributions of the number densities of neutral atoms and ions for the different elements in a laser induced plasma generated with a Ni-Fe-Al alloy / C.Aragón, F.Peñalba, J.A.Aguilera // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2006. - V.385, P.295.
56. Merk, S. Laser-induced plasma tomography by the Radon transform / S.Merk, S.V.Shabanov, I.B.Gornushkin, U.Panne // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2011. - V.26, P.2483.
57. Gornushkin, I.B. Tomography of single and double pulse laser-induced plasma using Radon transform technique / I.B.Gornushkin, S.Merk, A.Demidov, U.Panne, S.V.Shabanov, B.W.Smith, N.Omenetto // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2012. - V.76, P.203.
58. Noll, R. Space- and time-resolved dynamics of plasmas generated by laser double pulses interacting with metallic samples / R.Noll, R.Sattmann, V.Sturm, S.Winkelmann // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2004. - V.19, P.419.
59. Aragón, C. Determination of the local electron number density in laser-induced plasmas by Stark-broadened profiles of spectral lines. Comparative results from H α , Fe I and Si II lines / C.Aragón, J.A.Aguilera // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2010. - V.65, P.395.
60. El Sherbini, A.M. Measurement of electron density utilizing the H α -line from laser produced plasma in air / A.M.El Sherbini, H.Hegazy, Th.M.El Sherbini // *Spectrochim. Acta Part B.* 2006. - V.61, P.532.
61. Aguilera, J.A. Stark width measurements of Fe II lines with wavelengths in the range 230–260 nm / J.A.Aguilera, J.Manrique, C.Aragón // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* - 2011. - V.44, 245701, P.1.
62. Aragón, C. Stark width measurements of Fe II lines with wavelengths in the range 260–300 nm / C.Aragón, P.Vega, J.A.Aguilera // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* - 2011. - V.44, 055002, P.1.
63. Aragón, C. CSigma graphs: A new approach for plasma characterization in laser-induced breakdown spectroscopy / C.Aragón, J.A.Aguilera // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* - 2014. - V. 149, P.90.

64. Gornushkin, I.B. Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy / I.B.Gornushkin, J.M.Anzano, L.A.King, B.W.Smith, N.Omenetto, J.D.Winefordner // *Spectrochim. Acta Part B.* - 1999. - V.54, P.491.
65. Manrique, J. Determination of transition probabilities by laser-induced breakdown spectroscopy with curve-of-growth measurements / J.Manrique, J.A.Aguilera, C.Aragón // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* - 2011. - V.112, P.85.
66. Gornushkin, I.B. Radiation dynamics of post-breakdown laser induced plasma / I.B. Gornushkin, A.Ya.Kazakov, N.Omenetto, B.W.Smith, J.D.Winefordner // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2004. - V.59, P.401.
67. Kazakov, A.Ya. Radiative model of post-breakdown laser-induced plasma expanding into ambient gas / A.Ya.Kazakov, I.B.Gornushkin, N.Omenetto, B.W.Smith, J.D.Winefordner // *Appl. Opt.* - 2006. - V.45, No.12, P.2810.
68. Shabanov, S.V. Two-dimensional axisymmetric models of laser induced plasmas relevant to laser induced breakdown spectroscopy / S.V.Shabanov, I.B.Gornushkin // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2014. V.100, P.147.
69. Gornushkin, I.B. Effects of non-uniformity of laser induced plasma on plasma temperature and concentrations determined by the Boltzmann plot method: implications from plasma modeling / I.B.Gornushkin, S.V.Shabanov, S.Merk, E.Tognoni, U.Panne // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2010. V.25, P.1643.
70. Wester, R. Heuristic modeling of spectral plasma emission for laser-induced breakdown spectroscopy / R.Wester, R.Noll // *J. Appl. Phys.* - 2009. - V.106, P.123302-1.
71. Gornushkin, I.B. Microchip Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Preliminary Feasibility Investigation / I.B.Gornushkin, K. Amponsah-Manager, B.W.Smith, N.Omenetto, J.D.Winefordner // *Appl. Spectrosc.* - 2004. - V.58, No.7, P.762.
72. Amponsah-Manager, K. Microchip laser ablation of metals: investigation of the ablation process in view of its application to laser-induced breakdown spectroscopy / K.Amponsah-Manager, N.Omenetto, B.W.Smith, I.B.Gornushkin, J.D.Winefordner // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2005. - V.20. - P.544.
73. Stelmaszczyk, K. Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air / K.Stelmaszczyk, P.Rohwetter, G.Méjean, J.Yu, E.Salmon, J.Kasparian, R.Ackermann, J.-P.Wolf, L.Wöste // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. - V.85. - No.18. - P.3977.
74. Xu, H.L. Filament-Induced Breakdown Remote Spectroscopy in a Polar Environment / H.L.Xu, P.T.Simard, Y.Kamali, J.-F.Daigle, C.Marceau, J.Bernhardt, J.Dubois, M.Châteauneuf, F.Théberge, G.Roy, S.L.Chin // *Laser Phys.* - 2012. - V.22. - No.12. - P.1767.

75. Райзер, Ю.П. Непрерывный оптический разряд – поддержание и генерация плотной и низкотемпературной плазмы лазерным излучением / Ю.П.Райзер. - Соросовский образовательный журнал. - 1996. - №3. - С.87.
76. Poueyo-Verwaerde, A. Experimental study of laser-induced plasma in welding conditions with continuous CO₂ laser / A.Poueyo-Verwaerde, R.Fabbro, G.Deshors, A.M. de Frutos, J.M.Orza // J. Appl. Phys. - 1993. - V.74. - No.9. - P.5773.
77. Cline, H.E. Heat treating and melting material with a scanning laser or electron beam / H.E.Cline, T.R.Anthony // J. Appl. Phys. - 1977. - V.48. - No.9. - P.3895.
78. Beck, M. The effect of plasma formation on beam focusing in deep penetration welding with CO₂ lasers / M.Beck, P.Berger, H.Hügel // J. Phys. D: Appl. Phys. - 1995. - V.28. - P.2430.
79. Rockstroh, T.J. Spectroscopic studies of plasma during cw laser materials interaction / T.J.Rockstroh, J.Mazumder // J. Appl. Phys. - 1987. - V.61. - No.3. - P.917.
80. Szymański, Z. Spectroscopic measurements of laser induced plasma during welding with CO₂ laser / Z.Szymański, J.Kurzyna // J. Appl. Phys. - 1994. - V.76. - No.12. - P.7750.
81. Szymański, Z. The spectroscopy of the plasma plume induced during laser welding of stainless steel and titanium / Z.Szymański, J.Kurzyna, W.Kalita // J. Phys. D: Appl. Phys. - 1997. - V.30. - P.3153.
82. Palanco, S. Spectroscopic diagnostics on CW-laser welding plasmas of aluminum alloys / S.Palanco, M.Klassen, J.Skupin, K.Hansen, E.Schubert, G.Sepold, J.J.Laserna // Spectrochim. Acta, Part B. - 2001. - V.56. - P.651.
83. Ancona, A. Optical sensor for real-time monitoring of CO₂ laser welding process / A.Ancona, V.Spagnolo, P.M.Lugarà, M.Ferrara // Appl. Opt. - 2001. - V.40. - No.33. - P.6019.
84. Sibillano, T. Correlation analysis in laser welding plasma / T.Sibillano, A.Ancona, V.Berardi, P.M.Lugarà // Opt. Commun. - 2005. - V.251. - P.139.
85. Sibillano, T. A study of the shielding gas influence on the laser beam welding of AA5083 aluminium alloys by in-process spectroscopic investigation / T.Sibillano, A.Ancona, V.Berardi, E.Schingaro, G.Basile, P.M.Lugarà // Opt. and Lasers in Eng. - 2006. - V.44. - P.1039.
86. Лебедева В.В. Экспериментальная оптика. М.: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005, 282 с.
87. Зайдель, А.Н. Техника и практика спектроскопии / А.Н.Зайдель, Островская Г.В., Островский Ю.И. – М.: Наука, 1972. – 376 с.
88. Rodolfa, K. Capabilities of surface composition analysis using a long Laser-Induced Breakdown Spectroscopy spark / K.Rodolfa, D.Cremers // Appl. Spectrosc. - 2004. - V.58, No.4, P.367.

89. Sabsabi, M. Critical evaluation of gated CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy analysis / M.Sabsabi, R.Héon, L.St-Onge // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2005. - V.60, P.1211.
90. Sakka, T. Emission spectroscopy of laser ablation plasma with time gating by acousto-optic modulator / T.Sakka, K.Irie, K.Fukami, Y.H.Ogata // *Rev. Sci. Instrum.* - 2011. - V.82, P.023112.
91. D.Dussault, Noise performance comparison of ICCD with CCD and EMCCD cameras / D.Dussault, P.Hoess // *Proc. SPIE.* - 2004. - V.5563, P.195.
92. Litwiller, D. CCD vs. CMOS: facts and fiction / D.Litwiller / *Photonics Spectra.* - January 2001.
93. Maruyama, Y. A 1024 x 8, 700-ps Time-Gated SPAD Line Sensor for Planetary Surface Exploration With Laser Raman Spectroscopy and LIBS / Y.Maruyama, J.Blacksberg, E.Charbon // *IEEE J. Solid-State Circuits.* - 2014. - V.49, P.179.
94. Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2015). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2016, February 2]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
95. Smith, P.L., Heise, C., Esmond, J. R., Kurucz, R. L. Atomic spectral line database built from atomic data files from R.L. Kurucz' CD-ROM 23 // Cambridge, Mass.: Smithsonian Astrophysical Observatory, 2001, ([Online]. Available: <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>).
96. Van Hoof, P. Atomic Line List V.2.05b19 from Dec. 11, 2015. ([Online]. Available: <http://www.pa.uky.edu/~peter/newpage/index.html>).
97. Зайдель, А.Н. Таблицы спектральных линий / А.Н.Зайдель. – М.: Наука, 1969. – 782 с.
98. Payling, R. Optical emission lines of the elements / R.Payling, P.Larkins. – John Wiley&Sons: Chichester, 2000. – 760 p.
99. Cremers, D.A. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Second Edition / D.A.Cremers, L.J.Radziemski. – Wiley: Chichester, 2013.
100. Bengoechea, J. Time-integrated, spatially resolved plasma characterization of steel samples in the VUV / J.Bengoechea, E.T.Kennedy // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2004. - V.19, P.468.
101. Fichet, P. Analysis by laser-induced breakdown spectroscopy of complex solids, liquids, and powders with an echelle spectrometer / P.Fichet, D.Menut, R.Brennetot, E.Vors, A.Rivoallan // *Appl. Optics.* - 2003. - V.42, P.6029.
102. Mateo, M.P. Versatile software for semiautomatic analysis and processing of laser-induced plasma spectra / M.P.Mateo, G.Nicolás, V.Piñón, J.C.Alvarez, A.Ramil, A.Yáñez. // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2005. - V.60, P.1202.

103. Ukwatta, G. Machine vision system for automated spectroscopy / G.Ukwatta, J.Samarabandu, M.Hall // *Machine Vision and Applications*. - 2012. - V.23, P.111.
104. Amato, G. Progress towards an unassisted element identification from Laser Induced Breakdown Spectra with automatic ranking techniques inspired by text retrieval / G.Amato, G.Cristoforetti, S.Legnaioli, G.Lorenzetti, V.Palleschi, F.Sorrentino, E.Tognoni // *Spectrochim. Acta Part B*. - 2010. - V.65, P.664.
105. Amato, G. Element detection relying on information retrieval techniques applied to Laser Spectroscopy / G.Amato, S.Legnaioli, G.Lorenzetti, V. Palleschi, L.Pardini, F.Rabitti. – In *Proceedings of the Fourth International Conference on SIMilarity Search and APplications (SISAP '11)*. – ACM: New York, 2011. – P.89.
106. Miles, B. Subsurface Heavy-Metal Detection with the use of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Penetrometer System / B.Miles, J.Cortes // *Field Anal. Chem. Technol.* - 1998. - V.2, No.2, P.75.
107. Fantoni, R. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) / R.Fantoni, L.Caneve, F.Colao, L.Fornarini, V.Lazic, V.Spizzichino. – Ch.2 In *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing* (Eds. B.Di Bartolo, O.Forte). – Springer: Dordrecht, – 2006. – P.229.
108. Hübert, W. Elemental misinterpretation in automated analysis of LIBS spectra / W.Hübert, G.Ankerhold // *Anal. Bioanal. Chem.* -2011. - V.400, P.3273.
109. Trejos, T. Evaluation of the Evidential Value of the Elemental Composition of Glass, Ink and Paper by Laser-Based Micro-Spectrochemical Methods / Ph.D. Dissert. – Florida Int. Univ., Miami, – 2012.
110. Rock, S. Elemental analysis of laser induced breakdown spectroscopy aided by an empirical spectral database / S.Rock, A.Marcano, Y.Markushin, C.Sabanayagam, N.Melikechi // *Appl. Optics*. - 2008. - V.47, No.31, P.G99.
111. Popov, A.M. Rapid, direct determination of strontium in natural waters by laser-induced breakdown spectroscopy / A.M.Popov, A.N.Drozdova, S.M.Zaytsev, D.I.Biryukova, N.B.Zorov, T.A.Labutin // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2016. - V.31, P.1123.
112. Alamelu, D. Laser-induced breakdown spectroscopy for simultaneous determination of Sm, Eu and Gd in aqueous solution / D.Alamelu, A.Sarkar, S.K.Aggarwal // *Talanta*. - 2008. - V.77, P.256.
113. Гармаш, А.В. Метрологические основы аналитической химии. 3-е изд., испр. и доп. / А.В.Гармаш, Н.М.Сорокина. – М.: МГУ, 2012, 47 с.
114. Дрейпер, Н. Прикладной регрессионный анализ. Кн. 1 / Н.Дрейпер, Г.Смит; пер. с англ. Ю.П.Адлера и В.Г.Горского. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Финансы и статистика, 1986. – 366 с.

115. Geladi, P. Partial least-squares regression: a tutorial / P.Geladi, B.R.Kowalski // *Anal. Chim. Acta.* - 1986. - V.185, P.1.
116. Wall, M.E. Singular value decomposition and principal component analysis / M.E.Wall, A.Rechtsteiner, L.M.Rocha. Ch. 5 in “A Practical Approach to Microarray Data Analysis”, D.P.Berrar, W.Dubitzky, M.Granzow eds. – Kluwer: Norwell, MA, 2003. – pp.91-109.
117. Дрейпер, Н. Прикладной регрессионный анализ. Кн. 2 / Н.Дрейпер, Г.Смит; пер. с англ. Ю.П.Адлера и В.Г.Горского. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Финансы и статистика, 1987. – 351 с.
118. Haaland, D. Partial Least-Squares Methods for Spectral Analyses. 1. Relation to Other Quantitative Calibration Methods and the Extraction of Qualitative Information / D.Haaland, E.Thomas // *Anal. Chem.* - 1988. - V.60, P.1193.
119. Родионова, О.Е. Хемометрика в аналитической химии. / О.Е.Родионова, А.Л.Померанцев. – М.: Институт химической физики РАН, 2006. – 61 с.
120. Thomas, E.V. Comparison of Multivariate Calibration Methods for Quantitative Spectral Analysis / E.V.Thomas, D.M.Haaland // *Anal. Chem.* - 1990. - V.62, P.1091.
121. Tan, M.M. Feasibility of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Classification of Sea Salts / M.M.Tan, S.Cui, J.Yoo, S.Han, K.Ham, S.Nam, Y.Lee // *Appl. Spectrosc.* - 2012. - V.66, No.3, P.262.
122. Jantzi, S.C. Characterization and forensic analysis of soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) / S.C.Jantzi, J.R.Almirall // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. - V.400, P.3341.
123. D.L.Death, Multi-element and mineralogical analysis of mineral ores using laser induced breakdown spectroscopy and chemometric analysis / D.L.Death, A.P.Cunningham, L.J.Pollard // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2009. - V.64, P.1048.
124. Pořízka, P. Laser-induced breakdown spectroscopy for in situ qualitative and quantitative analysis of mineral ores / P.Pořízka, A.Demidov, J.Kaiser, J.Keivanian, I.Gornushkin, U.Panne, J.Riedel // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2014. - V.101, P.155.
125. Gottfried, J.L. Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification / J.L.Gottfried, R.S.Harmon, F.C.De Lucia Jr., A.W.Miziolek // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2009. - V.64, P.1009.
126. Alvey, D.C. Laser-induced breakdown spectroscopy-based geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals: the example of garnet / D.C.Alvey, K.Morton, R.S.Harmon, J.L.Gottfried, J.J.Remus, L.M.Collins, M.A.Wise // *Appl. Optics.* - 2010. - V.49, No.13, P.C168.
127. Zhu, X. Advanced statistical analysis of laser-induced breakdown spectroscopy data to discriminate sedimentary rocks based on Czerny–Turner and Echelle spectrometers / X.Zhu,

- T.Xu, Q.Lin, L.Liang, G.Niu, H.Lai, M.Xu, X.Wang, H.Li, Y.Duan // *Spectrochim. Acta Part B*. - 2014. - V.93, P.8.
128. Harmon, R.S. Can the provenance of the conflict minerals columbite and tantalite be ascertained by laser-induced breakdown spectroscopy? / R.S.Harmon, K.M.Shughrue, J.J.Remus, M.A.Wise, L.J.East, R.R.Hark // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2011. - V.400, P.3377.
129. Hark, R.R. Geographical analysis of “conflict minerals” utilizing laser-induced breakdown spectroscopy / R.R.Hark, J.J.Remus, L.J.East, R.S.Harmon, M.A.Wise, B.M.Tansi, K.M.Shughrue, K.S.Dunsin, C.Liu // *Spectrochim. Acta Part B*. - 2012. - V.74–75, P.131.
130. Yaroshchyk, P. Quantitative Measurements of Loss on Ignition in Iron Ore Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Partial Least Squares Regression Analysis / P.Yaroshchyk, D.L.Death, S.J.Spencer // *Appl. Spectrosc.* - 2010. - V. 64, P.1335.
131. Gornushkin, I.B. Automatic Correction of Continuum Background in Laser- Induced Breakdown and Raman Spectrometry / I.B.Gornushkin, P.E.Eagan, A.B.Novikov, B.W.Smith, J.D.Winefordner // *Appl. Spectrosc.* - 2003. - V.57, No.2, P.197.
132. Dyar, M.D. Remote laser-induced breakdown spectroscopy analysis of East African Rift sedimentary samples under Mars conditions / M.D.Dyar, M.L.Carmosino, J.M.Tucker, E.A.Brown, S.M.Clegg, R.C.Wiens, J.E.Barefield, J.S.Delaney, G.M.Ashley, S.G.Driese // *Chem. Geol.* - 2012. V.294-295, P.135.
133. Wiens, R.C. Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover / R.C.Wiens, S.Maurice, J.Lasue, O.Forni, R.B.Anderson, S.Clegg, S.Bender, D.Blaney, B.L.Barraclough, A.Cousin, L.Deflores, D.Delapp, M.D.Dyar, C.Fabre, O.Gasnault, N.Lanza, J.Mazoyer, N.Melikechi, P.-Y.Meslin, H.Newson, A.Ollila, R.Perez, R.L.Tokar, D.Vaniman // *Spectrochim. Acta Part B*. - 2013. - V.82, P.1.
134. Ollila, A.M. Trace element geochemistry (Li, Ba, Sr, and Rb) using Curiosity’s ChemCam: Early results for Gale crater from Bradbury Landing Site to Rocknest / A.M.Ollila and The MSL Science Team // *J. Geophys. Res. Planets.* - 2014. V.119, P.255.
135. Popov, A.M. Determination of Ag, Cu, Mo and Pb in soils and ores by laser-induced breakdown spectrometry / A.M.Popov, T.A.Labutin, S.M.Zaytsev, I.V.Seliverstova, N.B.Zorov, I.A.Kal’ko, Y.N.Sidorina, I.A.Bugaev, Y.N.Nikolaev // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2014. - V.29, P.1925.
136. Zorov, N.B. A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction / N.B.Zorov, A.A.Gorbatenko, T.A.Labutin, A.M.Popov // *Spectrochim. Acta Part B*. - 2010. - V.65, P.642.

137. Aragón, C. Improvements in Quantitative Analysis of Steel Composition by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy at Atmospheric Pressure Using an Infrared Nd:YAG Laser / C.Aragón, J.A.Aguilera, F.Peñalba // *Appl. Spectrosc.* - 1999. - V.53, No.10, P.1259.
138. Ackerman, M. Absorption cross sections of the Schumann-Runge bands of molecular oxygen / M.Ackerman, F.Biaumé, G. Kockarts // *Planet. Space Sci.* - 1970. - V.18, P.1639.
139. Aguilera, J.A. Determination of Carbon Content in Steel Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / J.A.Aguilera, C.Aragón, J.Campos // *Appl. Spectrosc.* - 1992. - V.46, No.9, P.1382.
140. Aragón, C. Determination of Carbon Content in Molten Steel Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / C.Aragón, J.A.Aguilera, J.Campos // *Appl. Spectrosc.* - 1993. - V.47, No.5, P.606.
141. Hemmerlin, M. Application of vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectrometry for steel analysis comparison with spark-optical emission spectrometry figures of merit // M.Hemmerlin, R.Meilland, H.Falk, P.Wintjens, L.Paulard // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2001. - V.56, P.661.
142. Kondo, H. Determination of phosphorus in steel by the combined technique of laser induced breakdown spectrometry with laser induced fluorescence spectrometry / H.Kondo, N.Hamada, K.Wagatsuma // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2009. - V.64, P.884.
143. Li, C. Quantitative analysis of phosphorus in steel using laser-induced breakdown spectroscopy in air atmosphere / C.Li, Z.Zou, X.Yang, Z.Hao, L.Guo, X.Li, Y.Lua, X.Zeng // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2014. - V.29, P.1432.
144. Noll, R. Laser-induced breakdown spectroscopy: a versatile tool for process control / R.Noll, R.Sattmann, V.Sturm // *Proc. SPIE.* - 1994. V.2248, P.50.
145. Sturm, V. Bulk analysis of steel samples with surface scale layers by enhanced laser ablation and LIBS analysis of C, P, S, Al, Cr, Cu, Mn and Mo / V.Sturm, J.Vrenegor, R.Noll, M.Hemmerlin // *J. Anal. At. Spectrom.* -2004. - V.19, No.4, P.451.
146. Vrenegor, J. Investigation of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas of high-alloy steel for matrix and minor elements / J.Vrenegor, R.Noll, V.Sturm // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2005. - V.60, P.1083.
147. Wormhoudt, J. Determination of Carbon in Steel by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using a Microchip Laser and Miniature Spectrometer / J.Wormhoudt, F.J.Iannarilli, S.Jones, K.D.Annen, A.Freedman // *Appl. Spectrosc.* - 2005. - V.59, No.9, P.1098.
148. Usui, Y. Application of the Double Pulse Nd:YAG Laser Induced Breakdown Spectroscopy to On-site Analysis of Carbon in Steel / Y.Usui, T.Ishida, K.Fujimoto // *Tetsu-to-Hagane.* - 2011. - V.97, No.2, P.76. [in Japanese].

149. Sattmann, R. Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses / R.Sattmann, V.Sturm, R.Noll // J. Phys. D: Appl. Phys. - 1995. - V.28, P.2181.
150. Ismail, M.A. Comparison of detection limits, for two metallic matrices, of laser-induced breakdown spectroscopy in the single and double-pulse configurations / M.A.Ismail, G.Cristoforetti, S.Legnaioli, L.Pardini, V.Palleschi, A.Salveti, E.Tognoni, M.A.Harith // Anal. Bioanal. Chem. - 2006. - V.385, No.2, P.316.
151. Lopez-Moreno, C. Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy / C.Lopez-Moreno, K.Amponsah-Manager, B.W.Smith, I.B.Gornushkin, N.Omenetto, S.Palanco, J.J.Laserna, J.D.Winefordner // J. Anal. At. Spectrom. - 2005. - V.20, No.6, P.552.
152. Cabalín, L.M. Time-resolved laser-induced plasma spectrometry for determination of minor elements in steelmaking process samples / L.M.Cabalín, D.Romero, C.C.García, J.M.Baena, J.J.Laserna // Anal. Bioanal. Chem. -2002. -V.372, P.352
153. Mueller, M. Approach to Detection in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / M.Mueller, I.B.Gornushkin, S.Florek, D.Mory, U.Panne // Anal. Chem. - 2007. - V.79, No.12, P.4419.
154. Sarkar, A. Evaluation of the prediction precision capability of partial least squares regression approach for analysis of high alloy steel by laser induced breakdown spectroscopy / A.Sarkar, V.Karki, S.K.Aggarwal, G.S.Maurya, R.Kumar, A.K.Rai, X.Mao, R.E.Russo // Spectrochim. Acta Part B. - 2015. - V.108, P.8.
155. Sun, L. In situ analysis of steel melt by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with a Cassegrain telescope / L.Sun, H.Yu, Zh.Cong, Y.Xin, Y.Li, L.Qi // Spectrochim. Acta Part B. - 2015. - V.112, P.40.
156. Sorrentino, F. Fast analysis of complex metallic alloys by double-pulse time-integrated Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / F.Sorrentino, G.Carelli, F.Francesconi, M.Francesconi, P.Marsili, G.Cristoforetti, S.Legnaioli, V.Palleschi, E.Tognoni // Spectrochim. Acta Part B. - 2009. - V.64, No.10, P.1068.
157. Hubmer, G. Application of LIBS to the in-line process control of liquid high-alloy steel under pressure / G.Hubmer, R.Kitzberger, K.Mörwald // Anal. Bioanal. Chem. -2006. -V.385, No.2, P.219.
158. Zou, X.H. Accuracy improvement of quantitative analysis in laser-induced breakdown spectroscopy using modified wavelet transform / X.H.Zou, L.B.Guo, M.Shen, X.Y.Li, Z.Q.Hao, Q.D.Zeng, Y.F.Lu, Z.M.Wang, X.Y.Zeng // Opt. Express. - 2014. - V.22, No.9, P.10233.

159. Lednev, V. Laser beam profile influence on LIBS analytical capabilities: single vs. multimode beam / V.Lednev, S.M.Pershin, A.F.Bunkin // *J. Anal. At. Spectrom.* -2010. - V.25, No.11, P.1745.
160. Zeng, Q. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using Laser Pulses Delivered by Optical Fibers for Analyzing Mn and Ti Elements in Pig Iron / Q.Zeng, L.Guo, X.Li, C.He, M.Shen, K.Li, J.Duan, X.Zeng, Y.Lu // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2015. - V.30, No.2, P.403.
161. Kratochvíl, T. Fast determination of the surface density of titanium in ultrathin layers using LIBS spectrometry / T.Kratochvíl, T.Černohorský, P.Knotek, L.Kalina, J.Návesník, M.Pouzar, M.Zvolská // *J. Anal. At. Spectrom.* -2014. - V.29, No.10, P.1806.
162. Guo, L.B. Accuracy improvement of quantitative analysis by spatial confinement in laser-induced breakdown spectroscopy / L.B.Guo, Z.Q.Hao, M.Shen, W.Xiong, X.N.He, Z.Q.Xie, M.Gao, X.Y.Li, X.Y.Zeng, Y.F.Lu // *Opt. Express.* - 2013. - V.21, No.15, P.18188.
163. Hao, Z. Sensitivity improvement in the detection of V and Mn elements in steel using laser-induced breakdown spectroscopy with ring-magnet confinement / Z.Hao, L.Guo, C.Li, M.Shen, X.Zou, X.Li, Y.Lu, X.Zeng // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2014. - V.29, No.12, P.2309.
164. Gonzaga, F.B. A compact and low cost laser induced breakdown spectroscopic system: Application for simultaneous determination of chromium and nickel in steel using multivariate calibration / F.B.Gonzaga, C.Pasquini // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2012. - V.69, P.20.
165. Li, K. Analytical-performance improvement of laser-induced breakdown spectroscopy for steel using multi-spectral-line calibration with an artificial neural network / K.Li, L.Guo, C.Li, X.Li, M.Shen, Z.Zheng, Y.Yu, R.Hao, Z.Hao, Q.Zeng, Y.Lu, X.Zeng // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2015. - V.30, No.7, P.1623.
166. Bassiotis, I. Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy / I.Bassiotis, A.Diamantopoulou, A.Giannoudakos, F.Roubani-Kalantzopoulou, M.Kompitsas // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2001. - V.56, No.6, P.671.
167. Palanco, S. Analytical control of liquid steel in an induction melting furnace using a remote laser induced plasma spectrometer / S.Palanco, S.Conesa, J.J.Laserna // *J. Anal. At. Spectrom.* -2004. - V.19, No.4, P.462.
168. Stipe, C.B. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Steel: A Comparison of Univariate and Multivariate Calibration Methods / C.B.Stipe, B.D.Hensley, J.L.Boersema, S.G.Buckley // *Appl. Spectrosc.* - 2010. - V.64, No.2, P.154.
169. SDK для разработчиков ПО для камер от НПК “Видеоскан” [<http://videoscan.ru/page/732>].
170. Zaytsev, S.M. Measurement system for high-sensitivity LIBS analysis using ICCD camera in LabVIEW environment / S.M.Zaytsev, A.M.Popov, N.B.Zorov, T.A.Labutin // *J. Instrum.* - 2014. - V.9. - P06010.

171. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К.Дёрффель. Пер. с нем. Л.Н.Петровой под ред. Ю.П.Адлера. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
172. NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, 7/3/2015, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda35h1.htm>.
173. Torres, E.L. SAX, Software for the analysis of X-Ray fluorescence spectra / E.L.Torres, M.Fuentes, E.D.Greaves // X-RAY Spectrometry. - 1998. - V.27. - P.161.
174. HR-320 instructions manual, ([Online]. Available: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/OSD/HR320.pdf>].
175. ГОСТ 51685 – 2000. Рельсы железнодорожные. Общие технические условия. От 01.07.2001.
176. Labutin, T.A. Automatic Identification of Emission Lines in Laser-Induced Plasma by Correlation of Model and Experimental Spectra / T.A.Labutin, S.M.Zaytsev, A.M.Popov // Anal. Chem. - 2013. - V.85. - No.4. - P.1985.
177. Konjević, N. Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (A Critical Review of Selected Data for the Period 1989 Through 2000) // N.Konjević, A.Lesage, J.R.Fuhr, W.L.Wiese // J. Phys. Chem. Ref. Data. - 2002. - V.31. - No.3. - P.819.
178. Lesage, A. Temperature dependence of Stark parameters of Fe I lines / A. Lesage, J.L. Lebrun. // Astrophys. J. - 1990. - V.360, P.737.
179. Абраменков, А.В. Введение в численные методы. Курс лекций. Лекция 8. Численное интегрирование / А.В.Абраменков. – 2007. – 25 с.
180. Луизова, Л. А. Оптические методы диагностики плазмы: учебное пособие / Л.А.Луизова. – Петрозаводск : ПетрГУ, 2003. – 148 с.
181. Gigosos, M. A. New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics / M.A.Gigosos, V.Cardeñoso // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. - 1996. V.29, P.4795.
182. ГОСТ 12344-2003. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения углерода. От 1.09.2004.
183. Yoshino, K. Atlas of the Schumann-Runge absorption bands of O₂ in the wavelength region 175–205 nm / K.Yoshino, D.E.Freeman, W.H.Parkinson // J. Phys. Chem. Ref. Data. - 1984. - V.1, No.1, P.207.
184. Алдохин, П.А. Особенности ЭОП для ультрафиолетовой области спектра / П.А.Алдохин // Интерэкспо Гео-Сибирь. - 2006. - Т.4.
185. Blake, A.J. An Atmospheric Absorption Model for the Schumann-Runge Bands of Oxygen / A.J.Blake // J. Geophys. Res. - 1979. - V.84, No.A7, P.3272.

186. Belkov, M.V. Comparison of two laser-induced breakdown spectroscopy techniques for total carbon measurement in soils / M.V.Belkov, V.S.Burakov, A.De Giacomo, V.V.Kiris, S.N.Raikov, N.V.Tarasenko // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2009. - V.64, P.899.
187. Labutin, T.A. Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy / T.A.Labutin, A.M.Popov, S.M.Zaytsev, N.B.Zorov, M.V.Belkov, V.V.Kiris, S.N.Raikov // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2014. -V.99, P.94.
188. Gouveia, S.T. Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations / S.T.Gouveia, F.V.Silva, L.M.Costa, A.R.A.Nogueira, J.A.Nóbrega // *Anal. Chim. Acta.* 2001. - V.445, P.269.
189. Abdulmadjid, S.N. Sensitive analysis of carbon, chromium and silicon in steel using picosecond laser induced low pressure helium plasma / S.N.Abdulmadjid, N.Idris, M.Pardede, E.Jobilong, R.Hedwig, Z.S.Lie, H.Suyanto, M.O.Tjia, K.H.Kurniawan, K.Kagawa // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2015. - V.114, P.1.
190. Zaytsev, S.M. Comments on “Sensitive analysis of carbon, chromium and silicon in steel using picosecond laser induced low pressure helium plasma” / S.M.Zaytsev, A.M.Popov, N.B.Zorov, T.A.Labutin // *Spectrochim. Acta Part B.* - 2016. - V.118, P.37.
191. Labutin, T.A. Carbon determination in carbon-manganese steels under atmospheric conditions by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // T.A.Labutin, S.M.Zaytsev, A.M.Popov, N.B.Zorov // *Opt. Express.* - 2014. - V.22, No.19, P.22382.
192. IUPAC Compendium of Chemical Terminology – the Gold Book. Version 2.3.3 from 2014-02-24. Available online: [<http://goldbook.iupac.org/>].
193. Интернет-ресурс [<http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/NormalityTest-Algorithm>].
194. Интернет-ресурс [<http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Residual-Plot-Analysis>].
195. ГОСТ 18895-97. Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. От 01.01.1998.
196. Донец, Т.А. Определение растворенных и нерастворенных составляющих алюминия в стали на эмиссионном спектрометре “Спектролаб” / Т.А.Донец, И.М.Долганюк // *Аналитика и контроль.* - 2006. - Т.10, № 2, С.205.
197. Zaytsev, S.M. Comparison of single- and multivariate calibration for determination of Si, Mn, Cr and Ni in high-alloyed stainless steels by Laser-Induced Breakdown Spectrometry / S.M.Zaytsev, A.M.Popov, E.V.Chernykh, R.D.Voronina, N.B.Zorov, T.A.Labutin // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2014. - V.29, No.8, P.1417.

Калибровка спектрографа по длинам волн

Спектрограф Черни-Тернера “HR-320” был откалиброван по длинам волн с использованием ртутно-аргоновой лампы (Stellarnet SL2, США). Излучение лампы с помощью кварцевого оптоволоконна (Stellarnet F1000-UVVis-SR-1, США), заводилось на двухлинзовый конденсор так, чтобы ось выходящего конуса излучения совпадала с оптической осью конденсора. Сначала регистрировали первую наиболее интенсивную линию ртути в УФ-диапазоне Hg I 253.65 нм, вращая решетку из крайнего положения, соответствующего коротковолновой области, с помощью ручного механизма спектрографа. Далее при вращении решетки соотносили наблюдаемые линии, ориентируясь на их относительную интенсивность из базы данных NIST [94] и показания счетчика механизма поворота решетки для соседних линий. Положение максимума наблюдаемых линий выставлялось на центр детектора (~700-й пиксель ПЗС). При переходе в область выше 410 нм перед входной щелью спектрографа устанавливали светофильтр БС-4 (ЗАО “Электростекло”, Россия), выше 560 нм – ЖС-16, выше 910 нм – КС-15 для отсекающих высших порядков дифракции. Для калибровки были задействованы линии ртути (до 580 нм) и аргона (от 690 нм), которые удалось зарегистрировать и надежно соотнести (Таблица 22).

Зависимость длины волны центра спектрального диапазона от показания счетчика была получена аппроксимацией данных полиномом 3 степени (рисунок 65), так как при меньших степенях полиномов в графике остатков наблюдалась функциональная зависимость. Оценка неопределенности установки центральной длины с использованием полученной зависимости составляет ~0.1 нм.

Таблица 22. Используемые для калибровки спектрографа линии ртутно-аргоновой лампы.

Положение ручки	Линии Hg I, нм	Положение ручки	Линии Ar I, нм
2811	253.65	9653	696.54
3468	296.72	9814	706.72
3551	302.15	10316	738.40
3709.5	312.57	10506	750.39
3718.5	313.17	10714.5	763.51
4038.5	334.15	10856	772.4
4511	365.02	11213	794.82
4531	366.33	11306	800.62
5119	404.66	11462	810.37
5167	407.78	11721	826.45
5598	435.83	11952	840.82
7301	546.075	12134	852.14
7781	576.961	12371	866.79
7813.5	579.067	13114	912.30

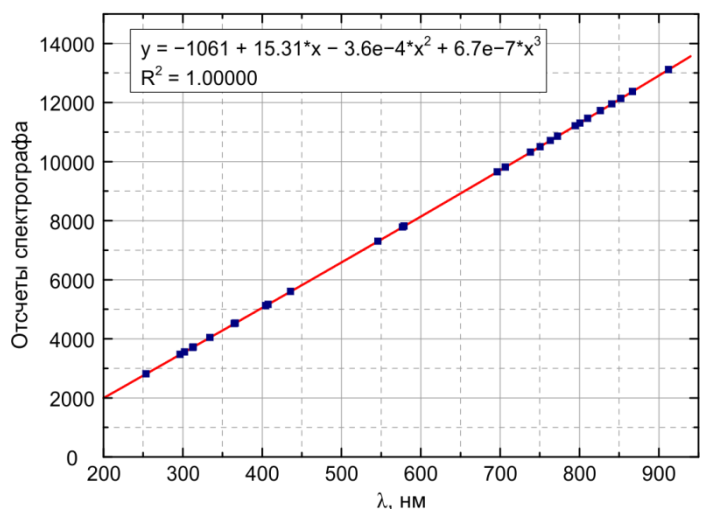


Рисунок 65. Калибровочная функция спектрографа по длинам волн.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2012613634

Vision LIBS

Правообладатель(ли): **Зайцев Сергей Михайлович (RU)**

Автор(ы): **Зайцев Сергей Михайлович (RU)**

Заявка № **2012611319**

Дата поступления **24 февраля 2012 г.**

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ
18 апреля 2012 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2014610164

**Программа для обработки спектральной информации в
методе лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии
Fast LIBS**

Правообладатель: **Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова» (МГУ) (RU)**

Авторы: **Зайцев Сергей Михайлович (RU), Попов Андрей
Михайлович (RU), Лабутин Тимур Александрович (RU)**

Заявка № 2013660248

Дата поступления 08 ноября 2013 г.

Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ 09 января 2014 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

