

УДК 543.423.1:621.375.826

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А.М. Попов, Т.А. Лабутин, Н.Б. Зоров

*(кафедра лазерной химии; e-mail: popov@laser.chem.msu.ru)*

В статье обсуждаются актуальное состояние, основные преимущества и проблемы использования лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС) в анализе конструкционных материалов и объектов окружающей среды. Сравниваются методы, применяемые с целью повышения чувствительности аналитических измерений с помощью ЛИЭС – двухимпульсное испарение, комбинация ЛИЭС и лазерно-индуцированной флуоресценции, использование дополнительных источников возбуждения (электрическая искра), сжатие плазмы в магнитном поле и пространственное сжатие. Подробно обсуждаются варианты ЛИЭС для качественной экспрессной классификации материалов, в частности с использованием корреляции параметров лазерной плазмы со свойствами твердой пробы. Представлены достижения и проблемы анализа объектов окружающей среды (почв и песков). Критически рассмотрены достигнутые на данный момент пределы обнаружения большинства элементов в почвах и алюминиевых сплавах.

**Ключевые слова:** *ЛИЭС, алюминиевые сплавы, твердость, почвы, метрологические характеристики, пределы обнаружения.*

### Введение

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) является одним из наиболее перспективных и мощных методов прямого спектрального анализа объектов разнообразного происхождения. В основе метода лежит использование эмиссионного спектра интенсивно светящейся лазерной плазмы, получаемой на поверхности или в объеме анализируемого материала. Для создания такой плазмы обычно используют сфокусированное мощное лазерное излучение. Обработка спектральных данных позволяет быстро и надежно получать количественную и качественную информацию об элементном составе мишени. В связи с этим американский спектроскопист Вайнфорднер и его коллеги [1] считают ЛИЭС будущей “суперзвездой” аналитической атомной спектрометрии. Физические основы метода, наиболее интересные области аналитического использования ЛИЭС, проблемы и перспективы его развития подробно описаны в нескольких монографиях, опубликованных за последние три года [2–4]. Монография Крэмерса и Радзиемского недавно переведена на русский язык [5]. В настоящей работе круг проблем аналитического использо-

вания ЛИЭС будет ограничен лишь проблемами анализа алюминиевых сплавов и почв.

Основные преимущества аналитического применения ЛИЭС обусловлены, с одной стороны, фундаментальными возможностями лазерного пробоотбора, а с другой – простотой конструкции аналитического прибора, включающего лазер, систему фокусировки, спектральный прибор, детектор и систему обработки. Как известно, лазерная плазма может быть создана в любом материале независимо от его агрегатного состояния. Поэтому круг анализируемых объектов чрезвычайно широк: разнообразные металлы и сплавы [6–22], почвы и пески [23–46], донные отложения [47], глиноземы [48], геологические руды и минералы [49], жидкие и газообразные включения [50], газообразные смеси [51], взрывчатые и ядовитые вещества [52, 53], а также многое другое. Малое количество вещества (около 1–10 нг), испаряемое за один импульс, позволяет осуществлять квазинеразрушающий анализ объектов культурного наследия [54], ювелирных изделий [55] и объектов судебно-медицинской экспертизы [56]. Относительно небольшие размеры лазерного кратера, образующегося после испарения пробы, обеспечивают возможность послойного (с раз-

решением  $\sim 10$  нм) и локального анализа ( $\sim 10$  мкм) разнообразных покрытий и композиционных материалов [57]. Кроме того, метод ЛИЭС практически незаменим при определении легких элементов, таких, как бериллий и литий [21].

Метод лазерно-индуцированного испарения материала не требует много времени на пробоподготовку, поэтому ЛИЭС относится к экспрессным методам анализа. Быстрая регистрация эмиссионного сигнала и возможность автоматизации процесса анализа еще больше сокращают временные затраты оператора. Так, недавно была разработана система контроля качества стальных крепежей на предмет наличия сколов или повреждений [58] в условиях фабричного производства. Эта система имеет необычайно высокую производительность – порядка 120 миллионов непрерывных аналитических измерений в течение года (примерно 4 с затрачивается на анализ одного изделия). Миниатюрность детекторов и спектрометров, используемых в ЛИЭС, позволяет применять этот метод в реальных полевых условиях для анализа объектов окружающей среды [37, 38, 59] и мониторинга промышленных систем [2], что выгодно отличает подобные системы от распространенных коммерческих приборов с индуктивно-связанной плазмой [38, 60]. Поскольку лазерное излучение может распространяться в любой прозрачной атмосфере независимо от ее давления, ЛИЭС можно использовать в качестве лидара для дистанционного анализа опасных, радиоактивных и взрывчатых веществ [61–63]. В таком случае аналитические измерения можно проводить даже в отсутствие оператора, что открывает перспективы применения ЛИЭС в планетарных исследованиях. Например, Национальное Аэрокосмическое Агентство США (НАСА) [64] планирует запустить в 2011 г. марсоход с бортовой ЛИЭС-системой для проведения быстрого элементного анализа объектов на поверхности Марса.

Как и для всех методов прямого анализа твердых проб, на аналитический ЛИЭС-сигнал существенное влияние оказывает основа пробы. Это вызывает значительный интерес к реализации “безэталонной” ЛИЭС (*calibration-free LIBS*), т.е. когда содержание элементов рассчитывается на основании спектральной информации об анализируемой пробе без использования каких-либо образцов сравнения. Для реализации такого варианта метода необходимо выполнение

трех фундаментальных условий: больцмановское распределение частиц по энергиям в образующейся плазме, оптически тонкая плазма, соответствие состава продуктов лазерного испарения и пробы. Однако использование лазерной плазмы в качестве источника излучения осложнено наличием непрерывного фона в первые моменты существования плазмы, отсутствием даже локального термодинамического равновесия (ЛТР) в плазме, существенным самопоглощением атомных линий, фракционированием. Поэтому большое число работ посвящено моделированию процессов в неомогенной плазме [65], созданию способов коррекции самопоглощения атомных линий [66], предлагаются различные варианты учета фракционирования на основе теплофизических характеристик элементов [67]. Несмотря на это, правильность “безэталонной” ЛИЭС соответствует полуколичественному определению основных и в ряде случаев минорных компонентов, а определение микрокомпонентов практически невозможно. Это ограничивает использование такого варианта для анализа проб с априори неизвестным составом, например в планетарных исследованиях. С целью проведения количественных ЛИЭС-измерений используется традиционный метод градуировочного графика, при этом особое внимание уделяется выбору условий. Обычно регистрацию эмиссионного спектра осуществляют с задержкой на несколько микросекунд относительно лазерного импульса. Однако интенсивность многих атомных линий в спектре, особенно таких трудновозбудимых элементов, как As, Se, Sb и др., за это время снижается в несколько раз. Для усиления аналитического сигнала используют дополнительное воздействие на продукты лазерного испарения вторым лазерным импульсом, электрической искрой, ВЧ-полем. Влияние основы пробы на сигнал чаще всего корректируют, выбирая подходящий внутренний стандарт, и в ряде случаев регистрируют дополнительно измеряемые сигналы или параметры лазерной плазмы. К сожалению, систематизированного изучения взаимосвязи свойств пробы и параметров лазерно-индуцированной плазмы не проводилось. Цель данной работы – продемонстрировать возможности ЛИЭС по определению тяжелых элементов в почвах на уровнях ниже ПДК, в том числе без использования дополнительного воздействия на лазерный факел, а также выявление корреляций между

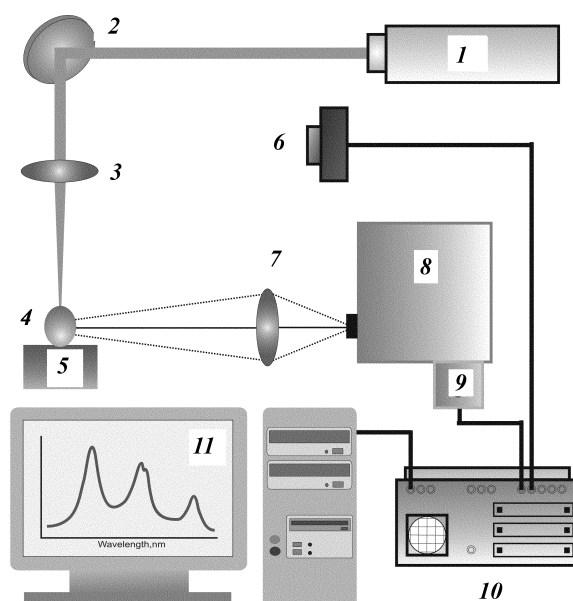


Рис. 1. Типичная схема ЛИЭС-спектрометра: 1 – лазер-испаритель, 2 – система зеркал, 3 – фокусирующая линза, 4 – лазерная плазма, 5 – анализируемый образец, 6 – лавинный фотодиод, 7 – проецирующая линза, 8 – спектрограф с ПЗС-линейкой, 9 – усилитель яркости, 10 – АЦП для обработки данных со спектрографа, 11 – компьютер

параметрами плазмы и свойствами пробы, важными для диагностики материалов.

### Экспериментальная часть

Схема ЛИЭС-спектрометра, использованного в настоящей работе, представлена на рис. 1. Излучение импульсного твердотельного лазера  $\text{Nd}^{3+}$ :АИГ, работающего в режиме модуляции добротности (длина волны 532 нм, длительность импульса  $\tau = 15$  нс, максимальная энергия в импульсе  $E = 80$  мДж, частота повторения импульсов 10 Гц), фокусировали перпендикулярно на поверхность образца с помощью линзы с фокусным расстоянием  $F = 220$  мм. Площадь пятна фокусировки составляла  $\sim 150 \cdot 150$  мкм<sup>2</sup>, максимальная плотность мощности лазерного излучения на поверхности образца –  $\sim 24$  ГВт/см<sup>2</sup>. Изображение центральной части лазерного факела (диаметром около 2 мм) проектировалось на щель спектрографа в масштабе 1:1 с помощью кварцевой линзы с фокусным расстоянием  $F = 200$  мм. Спектральный состав лазерной плазмы исследовали с помощью оптического многоканального анализатора (ОМА), модель ОМА III (“EG&G PARC”, США). Он представляет собой спектрограф, в котором для регистрации излучения используют ПЗС-линейку с усилителем яркости. Исследования проводили в спектральном диапазоне

290–700 нм, в котором располагаются основные атомные и ионные линии компонентов изучаемых материалов. Управление и сбор данных осуществляли с помощью программного пакета ОМА-88. В приборе предусмотрена возможность работы в стробированном режиме (диапазон длительности строба составляет от 100 нс до 10 мкс). Синхронизацию ОМА и лазера осуществляли с помощью фотодиода. В качестве исследуемых материалов использовали широкий набор алюмолитиевых сплавов с известными параметрами твердости, полную информацию о составе и свойствах которых можно найти в [1]. Также использовали ферриты различного состава, обладающие различными свойствами, описание которых можно найти в [68, 69]. В качестве объектов окружающей среды в работе использовали стандартные образцы почв Национального института стандартов и технологий США (NIST), состав которых подробно описан в [27].

Хорошо известно, что интенсивность свечения лазерной плазмы сильно изменяется во времени и пространстве [5]. Так, в течение первых десятков наносекунд (вплоть до 100 нс) наблюдается непрерывный интенсивный фон без каких-либо спектральных компонентов, обусловленный обратным тормозным излучением за счет столкновений электронов друг с дру-

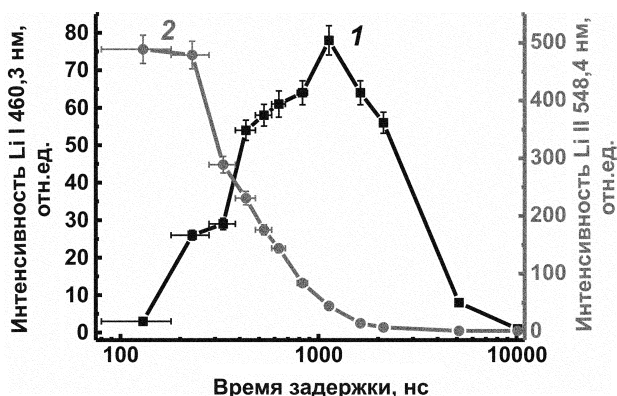


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий Li I при 460,3 нм (1, левая ось) и Li II при 548,4 нм (2, правая ось) от времени задержки

гом. Затем появляются линии ионов и атомов, сильно уширенные благодаря эффекту Штарка, т.е. за счет действия электрического поля на атомы и ионы. В последующие несколько сотен наносекунд непрерывный фон спадает, и линии становятся уже. На рис. 2 сравнивается эволюция атомных и ионных линий лития при испарении образца отожженного феррита лития. Хорошо видно, что линии ионов (*кривая 2*) очень быстро затухают (примерно в течение 500 нс), в то время как интенсивности атомных линий (*кривая 1*) сначала возрастают, а после достижения максимума спадают. Такое различие в поведении атомных и ионных линий объясняется охлаждением лазерной плазмы в ходе ее эволюции и рекомбинацией ионов с образованием атомов. При испарении материалов в воздухе, азоте или кислороде обычно через 500–1000 нс наблюдаются полосы двух- и трехатомных молекул в эмиссионном спектре, что, очевидно, обусловлено химическими реакциями на границе плазма–окружающий газ. По прошествии 10–50 мкс плазма перестает излучать, и линии не наблюдаются. Сложная эволюция лазерной плазмы во времени требует выбора временных условий наблюдения аналитических линий, а именно времени задержки, т.е. времени начала регистрации эмиссионного спектра после лазерно-индуцированного пробоя, и ширины строба.

Выбор временных параметров регистрации определяется несколькими важными показателями. Во-первых, величина полезного сигнала должна быть максимальной. Во-вторых, уширение линий анализируемых компонентов должно быть минимальным и, по крайней мере, одинаковым в течение всего времени наблюдения спектра (т.е. строба). Если это условие не

выполняется, спектральные помехи со стороны других компонентов могут снизить точность анализа. В-третьих, отношения сигнала к фону и к шуму детектора должны быть максимальными, что обеспечит выполнение первого условия и улучшит воспроизводимость, а также чувствительность анализа. В-четвертых, в течение времени наблюдения плазмы желательно, чтобы она находилась в состоянии ЛТР, а период существования плазмы в условиях ЛТР зависит от всех экспериментальных условий (параметры лазерного излучения, окружающая атмосфера) [70]. При наблюдении плазмы на воздухе обычно этим условиям удовлетворяют время задержки 1–5 мкс и ширина строба 5–25 мкс. Например, для алюминиевых сплавов нами было продемонстрировано, что оптимальные времена задержки и строба составляют соответственно 1,5 и 2 мкс [21]. Действительно, как показано на рис. 3, где представлена эволюция отношения сигнала к фону для двух линий лития Li I 610,35 нм и Li I 670,78 нм, эта величина достигает максимального значения через ~1 мкс, и ширина максимума составляет около 3 мкс.

Температура лазерной плазмы служит показателем средней энергии плазмы в предположении наличия ЛТР. С течением времени лазерная плазма теряет энергию в виде излучения, поэтому и средняя энергия плазмы уменьшается. В результате температура лазерной плазмы также уменьшается. Для расчета электронной температуры обычно используют метод двух линий или график Больцмана, построенный по нескольким линиям [71]. Если спектрограф обладает

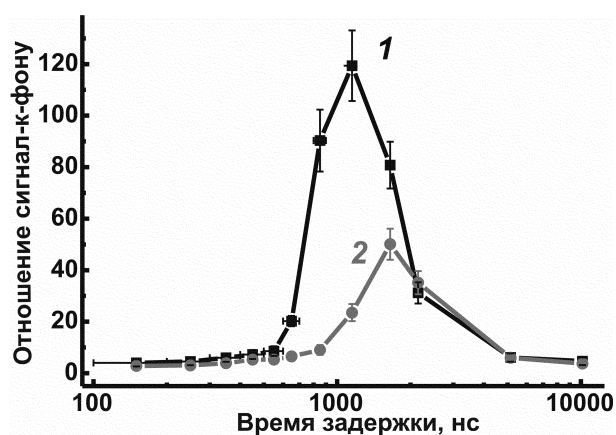


Рис. 3. Зависимость отношения сигнала к фону, рассчитанного для линий Li I при 670,78 нм (1) и Li I при 610,35 нм (2), от времени задержки

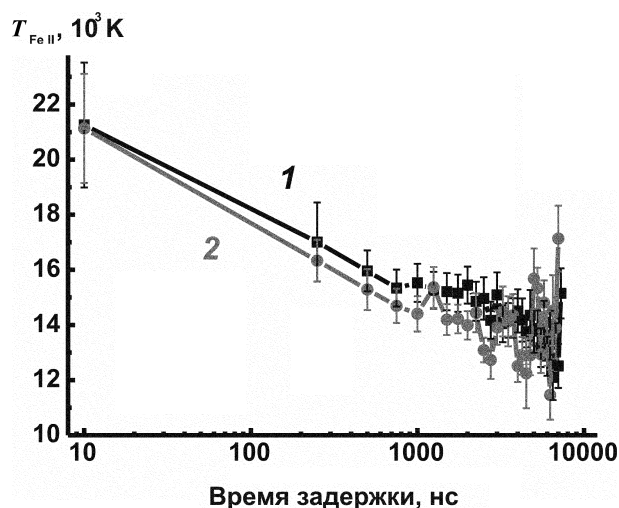


Рис. 4. Зависимость температуры лазерной плазмы, рассчитанной по серии линий Fe II в области 230–240 нм, от времени задержки для двух значений энергии лазерного излучения: 450 мДж/импульс (1) и 360 мДж/импульс

плохим разрешением, то методика расчета температуры учитывает весь наблюдаемый мультиплет переходов, как было показано авторами настоящей работы ранее [68]. На рис. 4 представлена эволюция температуры лазерной плазмы при испарении образцов почв, рассчитанная по графику Больцмана по серии линий Fe II в спектральном диапазоне 230–240 нм. Видно, что в данном режиме температура плазмы не зависит от энергии излучения в импульсе, которая тратится на отбор пробы, т.е. на увеличение массы испаряемой пробы, а следовательно, и от количества частиц в плазме. Отметим, что через ~1 мкс температура плазмы остается постоянной (~14000 К), что означает наличие ЛТР в лазерной плазме, начиная с 1 мкс. Более того, рассчитанная в работе [27] электронная плотность плазмы для этих же образцов почв, достигаемая в момент времени от 1 до 10 мкс, составляет  $7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3}$ , что выше критического значения электронной плотности в данных условиях, определенного в соответствии с критерием Мак-Вертера для столкновительной плазмы в состоянии ЛТР. Таким образом, оптимальными временными параметрами регистрации являются: время задержки 1 мкс (для почв и сплавов) и величина строба 9 мкс для почв и 3 мкс для сплавов.

#### Анализ алюминиевых сплавов

Несмотря на все преимущества ЛИЭС по сравнению с другими методами спектрального анализа пе-

ред исследователями и аналитиками, развивающими этот метод атомной спектроскопии, возникает ряд серьезных проблем. Как и во всех методах прямого анализа, в ЛИЭС особенно актуальна проблема твердых образцов сравнения или стандартных материалов, идентичных анализируемым материалам по свойствам основы. Поэтому матричные влияния в ЛИЭС подробно исследуются и обсуждаются во многих работах [72–75]. В первую очередь следует отметить влияние физических и химических свойств анализируемого материала на эмиссионный сигнал. Так, еще на заре развития ЛИЭС в работе [73] установили, что существует прямая взаимосвязь между интенсивностью спектральных линий макрокомпонентов и условиями рекристаллизации материала, размером зерен и механическими напряжениями в металле. Позже в [74] обнаружили влияние механических свойств на глубину лазерно-индуцированного кратера: чем больше твердость титанового сплава, тем меньшей глубины получался кратер и возникал меньший эмиссионный сигнал. Хорошо известно, что теплофизические свойства, такие, как температура плавления и кипения, скрытая теплота плавления и испарения, сильно коррелируют с объемом испаренного материала и с пороговым значением энергии испаряющего излучения. Так, изменение порогового значения плотности мощности уже ощутимо при переходе от металлов к неметаллическим пробам, например, как это было продемонстрировано в [75], при испарении ванадатов лития. Недавно в [72] обнаружили, что теплопроводность чистых металлов в точке их плавления оказывает сильное влияние на увеличение массы при двухимпульсном испарении, в то время как сама температура плавления не оказывает никакого влияния на увеличение массы.

Одним из подходов, позволяющих решить проблему твердых образцов сравнения в ЛИЭС, являются различные варианты “безэталлонных” методов [76–79]. Развитие этих подходов представляет особый интерес в тех областях анализа, где принципиально невозможно подобрать подходящие стандартные образцы в силу их недоступности или отсутствия. Эта проблема, например, актуальна в космических исследованиях. Все “безэталлонные” методы основаны на нескольких допущениях: 1) наличие ЛТР в плазме; 2) плазма является оптически тонкой; 3) плазма однородная по составу и свойствам; 4) состав плазмы точно соответствует составу анализируемого материала; 5) в плазме отсутствуют химические реакции.

Естественно, эти предположения обычно неверны. Так, в воздушной атмосфере наблюдается сильное самопоглощение эмиссионных линий основных компонентов (а иногда и минорных), и к тому же состояние ЛТР в плазме не реализуется. Через 100 мкс лазерная плазма перестает интенсивно светить, поэтому в этих условиях она сильно негетогенна и, кроме того, состоит не только из атомов и ионов, но и молекул оксидов, нитридов и т.п., образующихся при химическом взаимодействии плазменных частиц с воздухом или окружающим газом [80]. Элементное фракционирование или неполное испарение некоторых компонентов в силу их различной летучести часто наблюдается для сплавов и приводит к искажению результатов анализа. Поэтому применение известных “безталлонных” методов в ЛИЭС приводит к большим погрешностям определения минорных и особенно следовых элементов [76, 77]. Так, сравнение трех наиболее известных подходов в “безталлонной” ЛИЭС, выполненное недавно [78, 79], показало, что при определении основных компонентов алюминиевых сплавов только содержание алюминия (около 90 мас.%) определяется с точностью 2%. Остальные же компоненты сплавов (литий, магний, хром, цинк и другие) с суммарной концентрацией менее 10 мас.% определяются с относительными погрешностями от 50 до 150%.

Альтернативный подход к решению проблемы влияния основы твердой пробы состоит в поиске корреляции эмиссионного сигнала с любыми другими физическими сигналами, характеризующими состояние плазмы и учитывающими матричные влияния. Такими сигналами в ЛИЭС могут быть оптоакустический [81], фоновая эмиссия [46] и ионный ток [82]. Основное преимущество использования этих сигналов состоит в возможности учета тех процессов в плазме, которые они характеризуют. Так, оптоакустический сигнал связан с массой вещества, испаряемой за один импульс, фоновая эмиссия – с интенсивностью столкновений в плазме, а ионный ток – с электронной плотностью. Поэтому при их использовании удастся скорректировать матричные влияния. С помощью такой коррекции построили один градуировочный график для определения меди в алюминиевых сплавах, сталях и бронзах методом ЛИЭС [81].

Влияние основы пробы на эмиссионный сигнал или на свойства лазерной плазмы можно использовать для классификации материалов. Действительно, если

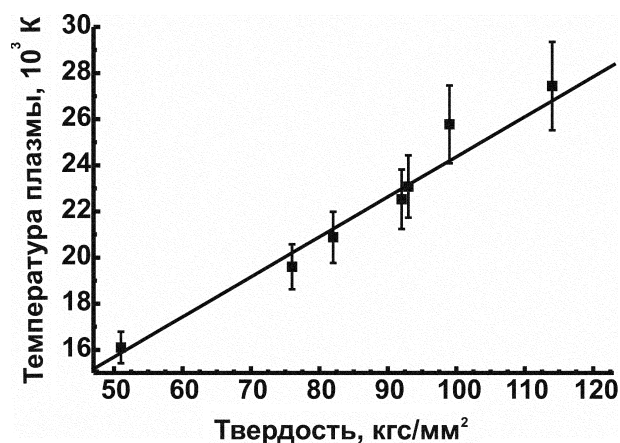


Рис. 5. Корреляция между температурой лазерной плазмы и твердостью алюминиево-литиевых сплавов. Коэффициент корреляции равен  $R^2 = 0,935$

найти прямую корреляцию между свойствами пробы и параметрами факела, можно распределить материалы по группам, соответствующим конкретным свойствам. В работе [83] оценивали прочность на сжатие бетона во время его застывания по отношению интенсивности линий Ca II (396,8 нм) к Ca I (422,6 нм). Авторы работы [84] обнаружили интересную особенность – чем больше твердость кальцинированных тканей, тем больше отношение интенсивности линий ионов к интенсивностям линий атомов. Это позволило определить группы окаменевших тканей с помощью ЛИЭС. Совсем недавно в нашей лаборатории была обнаружена прямая корреляция между микротвердостью алюминиевого сплава и температурой плазмы [68]. Как видно на рис. 5, будучи рассчитанной по линиям атомов лития, температура плазмы очень хорошо коррелирует с твердостью. Существование этой корреляции можно объяснить уменьшением массы испаряемой пробы с увеличением твердости, что приводит к росту энергии плазмы на один атом при постоянной энергии лазерного излучения. Подобная корреляция интересна тем, что она позволяет проводить классификацию и диагностику изделий из алюминиевых сплавов быстро и надежно за счет высокой интенсивности линий лития непосредственно в процессе их производства или эксплуатации.

Важнейшие проблемы анализа алюминиевых сплавов – наличие оксидной пленки на поверхности металла и образование оксидов алюминия, магния и других компонентов на воздухе. Для очистки оксид-

ной пленки часто используют от 2 до 10 импульсов. Обычно по мере углубления кратера эмиссионный сигнал через ~200 импульсов стабилизируется и немного спадает. Однако сила корреляции между твердостью алюминиевых сплавов и параметрами лазерной плазмы изменяется совершенно другим образом. На рис. 6 представлена зависимость коэффициента корреляции между твердостью и оптоакустическим сигналом, характеризующим массу испаренной пробы, от номера импульса. Отрицательное значение коэффициента корреляции соответствует обратной корреляции, т.е. чем больше твердость, тем меньше масса испаряемой пробы. Критическое значение  $R$ , полученное для  $\alpha = 0,05$  и  $N = 15$ , отмечено линией. Обсуждаемая корреляция значима только в диапазоне 2–100 импульсов, свыше 100 импульсов масса испаренной пробы никак не зависит от твердости сплава. Такое изменение обусловлено формированием глубокого кратера после 100 импульсов (глубина ~5 мкм), в котором плазма взаимодействует не с самим веществом сплава, а с оплавленными стенками кратера. Свойства последнего, по-видимому, претерпевают значительные изменения по сравнению с объемным образцом. Таким образом, применение ЛИЭС в качестве метода классификации алюминиевых сплавов ограничено лишь небольшим количеством импульсов (от 25 до 50), необходимых для очистки поверхности, формирования кратера и накопления статистической информации.

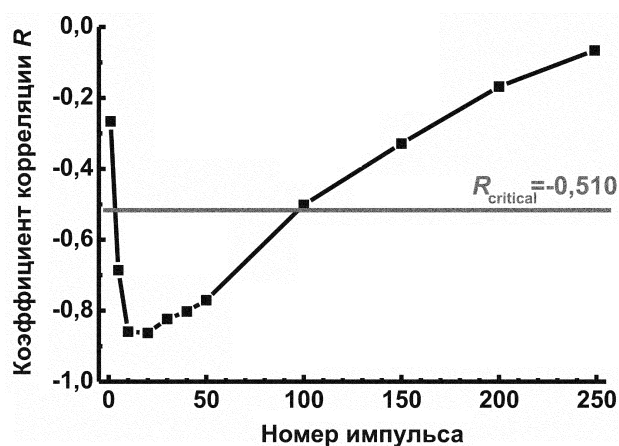


Рис. 6. Зависимость коэффициента корреляции  $R$  между массой испаренного вещества за один импульс от номера импульса. Указано критическое значение коэффициента корреляции, соответствующее  $\alpha = 0,05$  и  $N = 15$

Образование оксидов металлов и, особенно, неметаллов на воздухе приводит к тому, что чувствительность ЛИЭС для прямого определения многих элементов не очень хороша. В табл. 1 собраны имеющиеся на данный момент сведения о пределах обнаружения различных элементов в алюминиевых сплавах. В основном эти пределы находятся в диапазоне 1–1000 млн<sup>-1</sup>, при этом для легковозбудимых и легкоатомизируемых элементов пределы очень низкие, например, для бериллия ниже 1 млн<sup>-1</sup>, в то время как плохо атомизирующиеся элементы имеют сравнительно высокие пределы обнаружения. Данные по значениям длин волн аналитических линий, используемых в таблице, приведены в соответствии с известными базами данных спектральных линий, а именно Базой данных Национального института стандартов и технологий США (NIST) [85], Базой спектральных данных [86], спектральными таблицами из [87]. Следует отметить, что чувствительность определения в ЛИЭС зависит от выбора аналитической линии, временных условий, использования дополнительного возбуждения и т.д. При этом для обнаружения следов элементов в качестве аналитических имеет смысл использовать резонансные линии, в то время как для определения содержания основных или минорных компонентов – альтернативные линии с более высокими потенциалами возбуждения в силу значительного самопоглощения резонансных линий. Например, как показано в [21], при определении лития в сплавах на уровне 0,1–3% лучше использовать линию Li I 610,35, а не резонансную – Li I 670,78. Более того, в таких случаях даже лучше использовать линии ионов, поскольку они более чувствительны, и диапазон линейности для них существенно шире, чем для резонансных атомных линий.

#### Анализ почв

Определение следовых компонентов в почвах, песках и других объектах окружающей среды с помощью ЛИЭС затруднено низкой чувствительностью этого метода, особенно в случае неметаллов [5], таких, как мышьяк, селен, фосфор и т.д. Это обусловлено коротким временем жизни лазерной плазмы, причем только небольшой промежуток может быть использован в аналитических целях [88]. Кроме того, неметаллы образуют на воздухе устойчивые оксиды, и часто наблюдается гашение их эмиссии молекулярным азотом воздуха. В последнее время все чаще

Таблица 1

## Пределы обнаружения некоторых элементов в алюминиевых сплавах

Элемент	Линия, нм	Пределы обнаружения, млн <sup>-1</sup>	Элемент	Линия, нм	Пределы обнаружения, млн <sup>-1</sup>	Элемент	Линия, нм	Пределы обнаружения, млн <sup>-1</sup>		
Be	Be II 313,04	0,22 [6]	Fe	Fe I 404,58	9,8 [6]	Mn	Mn I 403,08	6,7 [18]		
		0,3 [19]		Fe I 438,35	85 [18]			6,8 [6]		
0,4 [7]		447 [12]	7 [19]							
Cr	Cr I 357,87	8 [8]	Li	Li I 610,35	230 [21]		Ni	Mn I 403,08	15 [17]	
		11 [10]		Li I 670,78	870 [21]				18 [7]	
	Cr I 359,35	3 [11]	Mg	Mg I 277,98	0,5 [19]			Mn I 404,14	67 [12]	
	Cr I 425,44	10* [9]		Mg II 279,55	20 [12]				10 [11]	
204 [12]		Mg II 280,27		33 [8]	69 [18]					
Cu	Cu I 324,75	1,7 [13]		Mg	Mg I 285,21		0,2* [16]	Ni	Ni I 341,48	70 [22]
		7 [18]	2 [20]				Ni I 352,45			100* [9]
		10 [19]	Mg I 285,21			1,8 [12]	Si		Si I 251,61	14 [15]
		12 [12]				2,1 [18]				14 [13, 19]
		17 [6, 20]			Mg I 383,83	3 [14]		Si I 288,16	69 [6]	
		24 [17]			Mg I 517,27	4* [9]			80 [18]	
		30,4 [7]	Mg I 518,36		5,5 [7]	90 [7]				
		38 [8]	Mg I 518,36		28 [17]	135 [20]				
	56 [11]	Mn	Mn II 259,37	6 [11]	Ti	Ti II 323,45	141 [12]			
	80* [9]		Mn I 279,48	25 [18]			220 [8]			
	Cu I 327,40		Mn II 294,92	0,5 [15]		Ti	Ti II 334,94	3* [16]		
			20 [14]	Mn I 294,92				3,2 [6]	10* [9]	
Fe	Fe II 259,94	204 [18]	Mn	Mn II 294,92	3* [16]	Zn	Zn I 330,26	140 [20]		
		3* [16]			51 [12]			38 [11]		
	Fe I 344,06	15 [11]			90* [9]		Zn I 334,50	281 [12]		
Fe I 371,99	22 [18]	Mn	Mn I 403,08	2 [15]	Mn I 403,08					
	50* [9]									

\* Использовалось двухимпульсное испарение.



появляются работы, посвященные методам улучшения чувствительности ЛИЭС.

Дополнительное возбуждение лазерно-индуцированной плазмы одним или несколькими импульсами лазерного излучения, задержанными относительно первоначального лазерного пробоя, – наиболее распространенный метод улучшения чувствительности ЛИЭС в настоящее время [1]. В известных обзорах по двухимпульсному и многоимпульсному методам обсуждаются механизмы увеличения интенсивности эмиссионного сигнала [89], преимущества и недостатки разнообразных экспериментальных конфигураций (коллинеарной, ортогональной преабляции, ортогонального нагрева) [90]. Несмотря на определенное усложнение ЛИЭС-системы (за счет дополнительного лазера и/или системы синхронизации импульсов), с помощью двухимпульсного испарения достигнуты чрезвычайно низкие пределы обнаружения многих элементов (вплоть до  $10 \text{ млрд}^{-1}$ ).

Другой интересный подход к улучшению чувствительности ЛИЭС основан на резонансном возбуждении атомов определяемого элемента дополнительным источником лазерного излучения, перестраиваемого по длине волны, например, таких, как лазеры на красителях, диодные лазеры или параметрические генераторы света (ПГС). Лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ) определяемого элемента регистрируется одновременно с эмиссией лазерной плазмы. При этом дополнительное возбуждение позволяет практически полностью перенести атомы определяемого элемента из их основного состояния в требуемое возбужденное состояние (до насыщения) так, что интенсивность линии, соответствующей такому переходу, многократно возрастает. Впервые возможность использования ЛИФ для увеличения интенсивности слабых линий алюминия при испарении образцов известняка продемонстрированы в работе [91]. Затем авторы [25] обнаружили, что сочетание ЛИЭС с ЛИФ при определении кадмия и таллия в почвах оказалось более чувствительным (в 20–50 раз), чем измерения только с помощью ЛИЭС. Недавно использовали резонансное возбуждение для определения индия в жидкостях [92], а в [93] наблюдали резонансно усиленные основные линии свинца. Однако при использовании ЛИФ в сочетании с ЛИЭС возникает ряд проблем. Во-первых, резонансное возбуждение может быть использовано только для “холодной” плазмы, когда число атомов, находящихся в основном состоя-

нии, достаточно велико, чтобы получить максимальный эффект от дополнительного возбуждения; при этом время регистрации составляет около 5 мкс после начала испарения. Во-вторых, только один выбранный элемент может быть дополнительно возбужден, что приводит к физической невозможности быстрого многоэлементного анализа следов. Потеря простоты инструментальной реализации ЛИЭС-системы при сочетании с ЛИФ – цена использования дополнительного лазерного источника для возбуждения атомов в лазерной плазме. Совокупность этих проблем делает непригодным данное сочетание для анализа объектов окружающей среды в полевых условиях.

Кроме упомянутых выше схем возбуждения, изучались альтернативные методы увеличения интенсивности эмиссионного сигнала плазмы в ЛИЭС, основанные на ограничении распространения плазмы в пространстве. Одним из первых был предложен метод магнитного удерживания плазмы, в котором расширяющаяся в постоянном магнитном поле лазерная плазма тормозится при определенном значении напряженности магнитного поля. Теоретические основы данного подхода тщательно описаны в [94]. Поперечное возбуждение лазерно-индуцированных паров в дуговом разряде с последующим сжатием в магнитном поле впервые продемонстрировали авторы работы [95] на примере анализа минералов и сплавов. Для ряда элементов был достигнут рост интенсивности эмиссионного сигнала в 1,1–11,5 раз. При этом оказалось, что чем выше напряженность поля, тем больше увеличение эмиссионного сигнала. В [96] предложен своеобразный подход к увеличению эмиссии, в котором расширение плазмы тормозится импульсным магнитным полем. При этом достигнутые факторы увеличения варьировались от 2 до 9. Интересно отметить, что факторы увеличения эмиссии для однократно и двукратно ионизованных атомов оказывались большими, чем для нейтральных атомов того же элемента. С аналитической точки зрения использование импульсного магнитного поля для сжатия плазмы приводит к значительному ухудшению правильности за счет роста уширения линий нейтральных атомов и их самообращения. Недавно авторы [97] сообщили о наблюдаемом эффекте увеличения ЛИЭС сигнала при анализе водных растворов в 1,5–2 раза в условиях наложения постоянного магнитного поля. Тем не менее интерес к магнитным методам увеличения интенсивности ЛИЭС-сиг-

нала незначителен в силу ограничений, которые появляются при их использовании. А именно, существенное усложнение ЛИЭС-системы (магниты, система синхронизации и подачи напряжения на магниты) делает этот метод малоприменимым в полевых условиях, а уширение линий за счет эффекта Зеемана и даже их возможный сдвиг, и значительная неоднородность прикладываемого магнитного поля [98] понижают точность анализа.

Другой метод сжатия лазерной плазмы состоит в пространственном ограничении распространения фронта плазмы. Хорошо известно, что образование и расширение лазерно-индуцированной плазмы в газах сопровождается образованием ударной волны. Поэтому, если на пути ударной волны расположить небольшое препятствие (например, пластину), волна отразится от этой преграды в сторону фронта плазмы. В результате увеличивается число столкновений частиц в плазме за счет столкновения ударной волны и фронта плазмы. Количество атомов, находящихся в высших энергетических состояниях, возрастает, а следовательно, увеличивается интенсивность ЛИЭС-сигнала. Использование подобной модели предполагает увеличение интенсивности ЛИЭС-сигнала, а для ее реализации требуется простое инструментальное исполнение, в отличие от других методов. Более того, данный подход можно сочетать с двухимпульсным испарением, что приведет к значительному увеличению интенсивности. В работах [99, 100] изучали сжатие плазмы при атмосферном давлении в кратере или маленьких ячейках, размеры которых много меньше лазерной плазмы. Увеличение эмиссионных линий кремния в условиях сжатия в микроячейке сопровождалось сильным уширением линий кремния. В [101] использовали цилиндрические трубки диаметром около 20 мм, что на порядок больше размера плазмы, при этом ограничение распространения плазмы проводили с двух сторон. Максимально достижимое увеличение, достигаемое для максимальной энергии в импульсе, составило ~3. В противоположность этому авторы [102] показали, что при пониженном давлении (от 2 до 30 торр) не наблюдается рост интенсивности линий меди в плазме. Отметим, что в их исследованиях расстояние между стеклянными пластинами составляло ~6 мм, что приблизительно равно размеру плазмы при пониженном давлении.

Авторы работы [103] наблюдали значительное (в ~10 раз) увеличение ионных линий железа и атомных

линий мышьяка при испарении стандартных образцов почв. Этого удалось добиться благодаря разработке специальной миниатюрной камеры размером 4×4 мм, имеющей цилиндрическую симметрию, с небольшим отверстием для входящего лазерного излучения и отверстием для наблюдения эмиссии плазмы. На рис. 7 приведена эволюция линий Fe I (438,3 нм) при испарении образца почвы в микрокамеру (кривая 1) и при свободном расширении плазмы (кривая 2). Эмиссионные спектры лазерной плазмы регистрировались в течение 20 импульсов, энергия лазерного излучения 360 мДж в импульсе. В начале эволюции эмиссионные сигналы практически одинаковы, при этом интенсивность линии железа достигает максимума через ~6 мкс, что соответствует времени прохождения ударной волны до стенок камеры и обратно. Для эволюции линии железа, наблюдаемой в свободно расширяющейся лазерной плазме (кривая 2), характерно экспоненциальное затухание линии. Результатом использования такой микрокамеры является снижение пределов обнаружения мышьяка и ртути как минимум в 5 раз, а ванадия, бария, марганца и свинца – в 2–5 раз [27].

Известные на данный момент по литературным источникам пределы обнаружения различных элементов в почвах собраны в табл. 2. Как и в табл. 1, аналитические линии приведены в соответствии с [85–87]. В тех случаях, когда не удается сопоставить аналитические линии, приводимые в работах, с имеющимися в базах данными, внизу таблицы приводится сноска. В таких случаях приводимые авторами данные о преде-

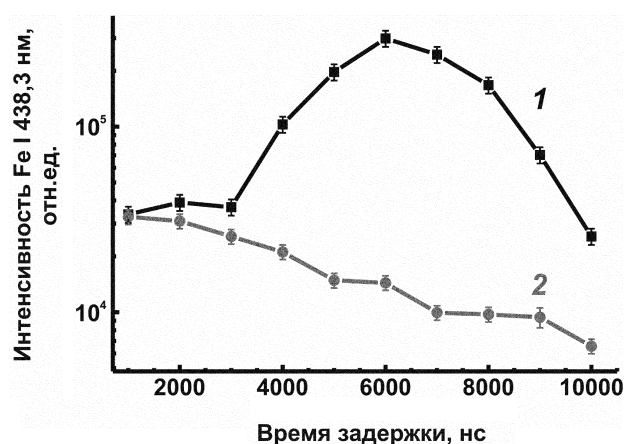


Рис. 7. Зависимость интенсивности линии Fe I при 438,3 нм при испарении образца почвы в микрокамеру (1) и для свободно расширяющейся плазмы (2)

Т а б л и ц а 2

**Пределы обнаружения некоторых элементов в почвах**

Элемент (ПДК <sup>а</sup> )	Линия, нм	Пределы обнаружения, млн <sup>-1</sup>	Элемент (ПДК <sup>а</sup> )	Линия, нм	Пределы обнаружения, млн <sup>-1</sup>	Элемент (ПДК <sup>а</sup> )	Линия, нм	Пределы обнаружения, млн <sup>-1</sup>			
Al	Al I 394,40	12 <sup>б</sup> [23]	Cd	Cd I 508,58	19 [37]	Mn (-/1500)	Mn I 380,67	180 <sup>с</sup> [27]			
	Al I 396,15	19 <sup>б</sup> [24]		Cl I 133,57	7,5% <sup>б</sup> [26]		Mn I 403,08	300 <sup>б</sup> [24]			
As (20/2)	As I 189,04	440 <sup>б</sup> [26]	Cr (100/-)	несколько <sup>з</sup>	10 [40]		Mn I 403,31	100 [38]			
	As I 234,98	3,3 [25] 35 <sup>с</sup> [27]			2 <sup>б</sup> [39] 2,5 [25]		Mn I 403,45	6,7 [33]			
Ba (165/-)	Ba II 233,53	70 <sup>с</sup> [27]		Cr I 425,44	5,2 [37] 8 [33] 50 [28]	Na	Na I 588,99	7 <sup>б</sup> [23] 70 <sup>б</sup> [24]			
	Ba II 455,40	30 <sup>б</sup> [24] 42 [29] 265 [30] 296 [32]			Cr I 427,48			5,8 [33]	Ni (30/-)	несколько <sup>з</sup>	20 [40]
		Ba II 493,41		26 [28]	432,1 <sup>и</sup>		2 <sup>б</sup> [23]	Ni II 231,60			6,8 [25]
	Ba I 553,55	3 <sup>б</sup> [23] 12 <sup>б</sup> [31]		Cu (50/-)	Cr I 520,45	30 [38]	Ni I 300,25	30 [38]			
		Be			Be II 313,04	0,4 [33] 9,3 [30]		несколько <sup>з</sup>	20 [40]	Ni I 313,41	8 <sup>б</sup> [31]
Br	Br I 154,07			5,9% <sup>б</sup> [26]		Cu I 324,75	3,3 [25] 4,8 [33]		P		P I 178,28
		C		Br I 163,34	5,6% <sup>б</sup> [26]		Cu I 327,40	4,5 [33] 30 [38]		P	P I 255,33
C I 165,70	0,51% <sup>б</sup> [26]				Fe	Fe I 404,58		500 [38] 3% <sup>б</sup> [24]	Pb (50/32)		
	C I 193,09		0,32% <sup>б</sup> [26]	407,835 <sup>и</sup>			7 <sup>б</sup> [31]	Pb II 220,35		45 [45]	
C I 247,86	300 [35] 0,24% <sup>б</sup> [26]		527,1 <sup>и</sup>		12 <sup>б</sup> [23]	Pb I 283,31	120 <sup>с</sup> [27]				
	Ca	Ca II 393,37		0,002 [36] 12 <sup>б</sup> [31] 850 <sup>б</sup> [24]	Hg (1/2)		Hg I 253,65	84 [25]		Pb I 405,78	0,7 [37] 5,2 [33] 17 [25] 20 <sup>жс</sup> [44]
Ca I 616,22			14 <sup>б</sup> [23]	K		Hg I 435,83	15 <sup>с</sup> [27]	50 [38] 57 [29] 298 [30]			
	Cd (1/-)	несколько <sup>з</sup>	30 [40]		Li	Li I 670,78	10 <sup>б</sup> [24]	S	S I 180,73		1,0% <sup>б</sup> [26]
Cd I 228,80			0,3 <sup>б</sup> [25] 6 [25]	Mg			Mg II 280,27		160 <sup>б</sup> [24]		S I 182,62
			Mg I 518,36				9 <sup>б</sup> [23, 31]		S I 191,47	1000 <sup>жс</sup> [44]	
						S II 373,82	7 <sup>б</sup> [23]				
						S II 545,38	1100 <sup>б</sup> [26]				

Продолжение табл. 2

Элемент (ПДК <sup>а</sup> )	Линия, нм	Предел обнаружения, млн <sup>-1</sup>	Элемент (ПДК <sup>а</sup> )	Линия, нм	Пределы обнаружения, млн <sup>-1</sup>	Элемент (ПДК <sup>а</sup> )	Линия, нм	Пределы обнаружения, млн <sup>-1</sup>
S	S II 547,93	10 <sup>б</sup> [31]	Ti	Ti I 398,98	1100 <sup>в</sup> [24]	Zn (150/-)	несколько <sup>з</sup>	30 [40]
Sr	Sr II 407,77	42 [30]		Ti	500,9 <sup>у</sup>		6 <sup>б</sup> [23]	Zn I 334,50
		3,1 [33]	Ti I 351,92		0,5 <sup>е</sup> [25]		98 [25]	
	52 [32]	V (-/150)	V I 437,92	1 <sup>з</sup> [27]	Zn I 472,21	30 [38]		
30 <sup>г</sup> [24]	V I 554,59		2 <sup>б</sup> [23]					
	Sr I 487,25	7 <sup>б</sup> [23]						

<sup>а</sup> Значения ПДК (млн<sup>-1</sup>) приведены в формате: стандарты стран ЕС/стандарты РФ; <sup>б</sup> Предел обнаружения рассчитан по 2σ-критерию; <sup>в</sup> Измерения проводились в атмосфере CO<sub>2</sub> при пониженном давлении; <sup>г</sup> Измерения проводились в микрокамере; <sup>д</sup> Использовалось дополнительное возбуждение поперечной искрой; <sup>е</sup> Использовалось сочетание ЛИФ-ЛИЭС; <sup>ж</sup> Использовалось двухимпульсное испарение; <sup>з</sup> Использовался метод главных компонент по нескольким линиям элемента; <sup>у</sup> Указанная линия не может быть соотнесена ни с одной имеющейся базой спектральных данных.

лах обнаружения следует считать сомнительными. Кроме того, для каждого элемента, если это возможно, приводятся значения предельно допустимой концентрации (ПДК) в почвах в соответствии с нормативами стран Европейского Союза [104] и России [105]. В целом для наиболее опасных элементов (мышьяк, свинец, ртуть и т.д.) пределы обнаружения, достигнутые в ЛИЭС, ниже ПДК, что позволяет использовать этот метод для экспрессной оценки валовой загрязненности почв. Чувствительность определения сильно зависит от условий испарения (дополнительное возбуждение, испарение в микрокамеру, давление окружающего газа) и аналитической линии. Сравнительно высокие пределы обнаружения некоторых неметаллов обусловлены их низкой степенью атомизации и невысокой чувствительностью определения атомов этих элементов по эмиссионным линиям, лежащим в видимой и ближней ИК-области. Для металлов пределы обнаружения существенно ниже, причем для щелочных металлов оптимальным является использование основных линий ионов, в то время как для остальных металлов лучшие результаты получаются при использовании основных атомных линий. Среди этого правила имеются исключения. Например, наиболее низкие пределы обнаружения бериллия оказываются для ионных линий.

### Заключение

При проведении ЛИЭС-измерений важен не только тщательный подбор экспериментальных условий

создания лазерной плазмы (длина волны, длительность импульса, мощность излучения, давление и состав окружающей атмосферы), но и временные параметры регистрации аналитического эмиссионного анализа. Например, время установления ЛТР в плазме, период ее свечения варьируются для различных типов проб. Это связано с тем, что лазерная плазма взаимодействует с поверхностью твердой пробы и после окончания лазерного импульса. В результате объем и фракционный состав продуктов лазерной абляции, выносимый с поверхности, зависит не только от состава, но и от формы нахождения веществ в пробе, ее структуры. Причем выявленные корреляции конкретных свойств пробы и параметров плазмы: температуры плазмы с твердостью пробы, массы испаренной пробы с теплоемкостью пробы, отношения интенсивностей нейтральных атомов и ионов со степенью кальцинирования – позволяют создавать методики диагностики этих свойств по спектральным данным одновременно с получением данных о составе. Очевидно, необходимы дальнейшие исследования по установлению взаимосвязи физико-химических свойств пробы и теми или иными характеристиками лазерной плазмы, что позволит реализовать на базе ЛИЭС методики квазинеразрушающего контроля состояния функциональных материалов. На данный момент ЛИЭС позволяет определять большинство опасных элементов в почвах с содержанием ниже ПДК, особенно с использованием

различных приемов увеличения интенсивности аналитического эмиссионного сигнала. Особенно перспективным представляется использование подходов,

не требующих технического усложнения классического варианта ЛИЭС, например, с использованием пространственного сжатия лазерной плазмы.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы (грант № 07-03-00947) и Итальянскому агентству энергии, новых технологий и окружающей среды (ENEA) за поддержку совместной работы и лично д-ру Роберте Фантони и д-ру Франческо Колао.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winefordner J.D., Gornushkin I.B., Correll T., Gibb E., Smith B.W., Omenetto N. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. **19**. P. 1061.
2. Cremers D.A., Radziemski L.J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. N.Y., 2006.
3. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and applications* / Ed. by A.W. Miziolek, V. Palleschi and I. Schechter. Cambridge, 2006.
4. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* / Ed. by J.P. Singh, S.N. Thakur. Elsevier Science, 2007.
5. Кремерс Д.А., Радziemски Л.И. Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия / Пер. с англ. под ред. Н.Б. Зорова. М., 2009.
6. Mohamed W.T.Y. // *Opt. Laser Technol.* 2008. **40**. P. 30.
7. Sabsabi M., Detalle V., Harith M.A., Tawfik W., Imam H. // *Appl. Opt.* 2003. **42**. P. 6094.
8. Liu W., Xu H.L., Mijean G., Kamali Y., Daigle J.-F., Azarm A., Simard P.T., Mathieu P., Roy G., Chin S.L. // *Spectrochim. Acta.* 2007. **62B**. P. 76.
9. Ismail M.A., Cristoforetti G., Legnaioli S., Pardini L., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., Harith M.A. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. **385**. P. 316.
10. Sallu B., Lacour J.-L., Vors E., Fichet P., Maurice S., Cremers D.A., Wiens R.C. // *Spectrochim. Acta.* 2004. **59B**. P. 1413.
11. Rai A.K., Zhang H., Yueh F.Y., Singh J.P., Weisburg A. // *Spectrochim. Acta.* 2001. **56B**. P. 2371.
12. Rieger G.W., Taschuk M., Tsui Y.Y., Fedosejevs R. // *Appl. Spectrosc.* 2002. **56**. P. 689.
13. Le Drogoff B., Chaker M., Margot J., Sabsabi M., Barthelemy O., Johnston T.W., Laville S., Vidal F. // *Appl. Spectrosc.* 2004. **58**. P. 122.
14. Geertsen C., Lacour J.-L., Mauchien P., Pierrard L. // *Spectrochim. Acta.* 1996. **51B**. P. 1403.
15. Sabsabi M., Cielo P. // *Appl. Spectrosc.* 1995. **49**. P. 499.
16. Gautier C., Fichet P., Menuta D., Lacour J.-L., L'Hermite D., Dubessy J. // *Spectrochim. Acta.* 2004. **59B**. P. 975.
17. Ismail M.A., Imam H., Elhassan A., Youniss W.T., Harith M.A. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. **19**. P. 489.
18. Le Drogoff B., Margot J., Chaker M., Sabsabi M., Barthelemy O., Johnston T.W., Laville S., Vidal F., Von Kaenel Y. // *Spectrochim. Acta.* 2001. **56B**. P. 987.
19. Detalle V., Hüon R., Sabsabi M., St-Onge L. // *Spectrochim. Acta.* 2001. **56B**. P. 1011.
20. Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., Benedetti P.A., Brioschi F., Ferrario F. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. **21**. P. 697.
21. Леднев В.Н., Яковлев А.В., Лабутин Т.А., Попов А.М., Зорова Н.Б. // *ЖАХ.* 2007. **62**. С. 1276.
22. Paksy L., Nymet B., Lengyel A., Kozma L., Czékkel J. // *Spectrochim. Acta.* 1996. **51B**. P. 279.
23. Hussain T., Gondal M.A. // *Environ. Monit. Assess.* 2008. **136**. P. 391.
24. Sally B., Cremers D.A., Maurice S., Wiens R.C., Fichet P. // *Spectrochim. Acta.* 2005. **60B**. P. 805.
25. Hilbk-Kortenbruck F., Noll R., Wintjens P., Falk H., Becker C. // *Spectrochim. Acta.* 2001. **56B**. P. 933.
26. Radziemski L., Cremers D.A., Benelli K., Khoo C., Harris R.D. // *Spectrochim. Acta.* 2005. **60B**. P. 237.
27. Popov A.M., Colao F., Fantoni R. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. **24** (в печати).
28. Cremers D.A., Barefield II J.E., Koskelo A.C. // *Appl. Spectrosc.* 1995. **49**. P. 857.
29. Eppler A.S., Cremers D.A., Hickmott D.D., Ferris M.J., Koskelo A.C. // *Appl. Spectrosc.* 1996. **50**. P. 1175.
30. Yamamoto K.Y., Cremers D.A., Ferris M.J., Foster L.E. // *Appl. Spectrosc.* 1996. **50**. P. 222.
31. Hussain T., Gondal M.A., Yamani Z.H., Baig M.A. // *Environ. Monit. Assess.* 2007. **124**. P. 131.
32. Yamamoto K.Y., Cremers D.A., Foster L.E., Davies M.P., Harris R.D. // *Appl. Spectrosc.* 2005. **59**. P. 1082.
33. Multari R.A., Foster L.E., Cremers D.A., Ferris M.J. // *Appl. Spectrosc.* 1996. **50**. P. 1483.
34. Бельков М.В., Бураков В.С., Кирич В.В., Кононов В.А., Райков С.Н., Решетников В.Н., Тарасенко Н.В. // *Журн. прикл. спектроск.* 2008. **75**. С. 262.
35. Cremers D.A., Ebinger M.H., Breshears D.D., Unkefer P.J., Kammerdiener S.A., Ferris M.J., Catlett K.M., Brown J.R. // *J. Environ. Qual.* 2001. **30**. P. 2202.
36. Bublitz J., Dolle C., Schade W., Hartmann A., Horn R. // *Eur. J. Soil Sci.* 2001. **52**. P. 305.
37. Theriault G.A., Bodensteiner S., Lieberman S.H. // *Field Anal. Chem. Technol.* 1998. **2**. P. 117.
38. Capitelli F., Colao F., Provenzano M.R., Fantoni R., Brunetti G., Senesi N. // *Geoderma.* 2002. **106**. P. 45.
39. Gondal M.A., Hussain T., Yamani Z.H., Baig M.A. // *J. Haz. Mat.* 2009. **163**. P. 1265.
40. Wisbrun R., Schechter I., Niessner R., Kompa K.L. // *Anal. Chem.* 1994. **66**. P. 2964.
41. Lypez-Moreno C., Palanco S., Laserna J.J. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. **19**. P. 1479.
42. Harris R.D., Cremers D.A., Ebinger M.H., Bluhm B.K. // *Appl. Spectrosc.* 2004. **58**. P. 770.

43. Lie Z.S., Pardede M., Hedwig R., Suliyanti M.M., Kurniawan H., Munadi K., Lee Y.-I., Kagawa K., Hattori I., Tjia M.O. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. **390**. P. 1781.
44. Burakov V.S., Tarasenko N.V., Nedelko M.I., Kononov V.A., Vasilev N.N., Isakov S.N. // *Spectrochim. Acta.* 2009. **64B**. P. 141.
45. Pandhija S., Rai A.K. // *Environ. Monit. Assess.* 2009. **148**. P. 437.
46. Xu L., Bulatov V., Gridin V.V., Schechter I. // *Anal. Chem.* 1997. **69**. P. 2103.
47. Lazic V., Colao F., Fantoni R., Spizzichino V., Jovičević S. // *Spectrochim. Acta.* 2007. **62B**. P. 30.
48. Sallu B., Cremers D.A., Maurice S., Wiens R.C. // *Spectrochim. Acta.* 2005. **60B**. P. 479.
49. Cucat J., Fortes F.J., Cabalun L.M., F. Carrasco, Simyn M.D., Laserna J.J. // *Appl. Spectrosc.* 2008. **62**. P. 1250.
50. Derome D., Cathelineau M., Fabre C., Boiron M.-C., Banks D., Lhomme T., Cuney M. // *Chem. Geol.* 2007. **237**. P. 240.
51. Michalakou A., Stavropoulos P., Couris S. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. **92**. P. 081501.
52. González R., Lucena P., Tobaría L.M., Laserna J.J. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. **24**. P. 1123.
53. Gottfried J.L., De Lucia Jr. F.C., Miziolek A.W. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. **24**. P. 288.
54. Osticioli I., Mendes N.F.C., Porcinai S., Cagnini A., Castellucci E. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. **394**. P. 1033.
55. Jurado-Lypez A., Luque de Castro M.D. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. **17**. P. 544.
56. Rodriguez-Celis E.M., Gornushkin I.B., Heitmann U.M., Almirall J.R., Smith B.W., Winefordner J.D., Omenetto N. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. **391**. P. 1961.
57. Zanini S., Riccardi C., Orlandi M., Fornara V., Colombini M.P., Donato D.I., Legnaioli S., Palleschi V. // *Wood Sci. Technol.* 2008. **42**. P. 149.
58. Noll R., Münch I., Klein O., Lamott A. // *Spectrochim. Acta.* 2005. **60B**. P. 1070.
59. Miles B., Cortes J. // *Field Anal. Chem. Technol.* 1998. **2**. P. 75.
60. Latkoczy C., Ghislain T. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. **21**. P. 1152.
61. Sallü, B. Mauchien P., Maurice S. // *Spectrochim. Acta.* 2007. **62B**. P. 739.
62. Gottfried J.L., De Lucia Jr. F.C., Munson C.A., Miziolek A.W. // *Appl. Spectrosc.* 2008. **62**. P. 353.
63. De Lucia Jr. F.C., Gottfried J.L., Munson C.A., Miziolek A.W. // *Appl. Optics.* 2008. **47**. P.G112.
64. Mars Technology Program of NASA, <http://marstech.jpl.nasa.gov/index.cfm>.
65. Gornushkin I.B., Stevenson C.L., Smith B.W., Omenetto N., Winefordner J.D. // *Spectrochim. Acta.* 2001. **56B**. P. 1769.
66. D'Angelo C.A., Diaz Pace D.M., Bertuccelli G., Bertuccelli D. // *Spectrochim. Acta.* 2008. **63B**. P. 367.
67. Lednev V.N., Pershin S.M. // *Laser Physics.* 2008. **18**. P. 850.
68. Labutin T.A., Popov A.M., Lednev V.N., Zorov N.B. // *Spectrochim. Acta.* 2009. **62B**. doi:10.1016/j.sab.2009.07.033
69. Попов А.М., Лабутин Т.А., Зоров Н.Б., Горбатенко А.А. // *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2008. **49**. С. 264.
70. Fantoni R., Caneve L., Colao F., Fornarini L., Lazic V., Spizzichino V. // *Spectrochim. Acta.* 2008. **63B**. P. 1097.
71. Aragyn C., Aguilera J.A. // *Spectrochim. Acta.* 2008. **63B**. P. 893.
72. Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E. // *Spectrochim. Acta.* 2008. **63B**. P. 312.
73. Cerrai E., Trusso R. // *Energia Nucleare.* 1968. **15**. P. 581.
74. Гусарский В.В., Кузяков Ю.Я., Семенов К.А., Тимофеева Л.Н. // *Журн. прикл. спектроск.* 1979. **31**. С. 606.
75. Горбатенко А.А., Зоров Н.Б., Лабутин Т.А. // *ЖАХ.* 2003. **58**. С. 388.
76. Burakov V.S., Raikov S.N. // *Spectrochim. Acta.* 2007. **62B**. P. 217.
77. Tognoni E., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Mueller M., Panne U., Gornushkin I. // *Spectrochim. Acta.* 2007. **62B**. P. 1287.
78. Herrera K.K., Tognoni E., Omenetto N., Smith B.W., Winefordner J.D. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. **24**. P. 413.
79. Herrera K.K., Tognoni E., Omenetto N., Smith B.W., Winefordner J.D. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. **24**. P. 413.
80. Burakov V.S., Tarasenko N.V., Savastenko N.A. // *Spectrochim. Acta.* 2001. **56B**. P. 961.
81. Chaleard C., Mauchien P., Andre N., Uebbing J., Lacour J.L., Geertsen C. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. **12**. P. 183.
82. Huang J.-S., Liu H.-T., Lin K.-C. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. **581**. P. 303.
83. Tsuyuki K., Miura S., Idris N., Kurniawan K.H., Lie T.J., Kagawa K. // *Appl. Spectrosc.* 2006. **60**. P. 61.
84. Abdel-Salam Z.A., Galmed A.H., Tognoni E., Harith M.A. // *Spectrochim. Acta.* 2007. **62**. P. 1343.
85. NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.3): <http://physics.nist.gov/asd3>
86. Kurucz's Atomic Line Database from CD-ROM No. 23 available in web: <http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>
87. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. Таблицы спектральных линий. М., 1969.
88. Fisher B.T., Johnsen H.A., Buckley S.G., Hahn D.W. // *Appl. Spectrosc.* 2001. **55**. P. 1312.
89. Scaffidi J., Angel S.M., Cremers D.A. // *Anal. Chem.* 2006. **78**. P. 25.
90. De Giacomo A., Dell'Aglio M., De Pascale O., Capitelli M. // *Spectrochim. Acta.* 2007. **62B**. P. 721.
91. Gobernado-Mitre I., Prieto A.C., Zafirooulos V., Spetsidou Y., Fotakis C. // *Appl. Spectrosc.* 1997. **51**. P. 1125.
92. Koch S., Garen W., Neu W., Reuter R. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. **385**. P.312.
93. Lui S.L., Godwal Y., Taschuk M.T., Tsui Y.Y., Fedosejevs R. // *Anal. Chem.* 2008. **80**. P. 1995.
94. Bhadra D.K. // *Phys. Fluids.* 1968. **11**. P. 234.
95. Petrakiev A., Dimitrov G., Georgieva L. // *Spectrosc. Lett.* 1969. **2**. P. 97.
96. Mason K.J., Goldberg J.M. // *Anal. Chem.* 1987. **59**. P. 1250.
97. Rai V.N., Zhang H., Yueh F.Y., Singh J.P., Kumar A. // *Appl. Optics.* 2003. **42**. P. 3662.
98. Neogi A., Thareja R.K. // *Appl. Phys.* 2001. **72B**. P. 231.
99. Corsi M., Cristoforetti G., Hidalgo M., Iriarte D., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E. // *Appl. Spectrosc.* 2005. **59**. P. 853.
100. Zeng X., Mao X., Mao S.S., Yoo J.H., Greif R., Russo R.E. // *J. Appl. Phys.* 2004. **95**. P. 816.

101. Shen X.K., Sun J., Ling H., Lua Y.F. // Appl. Phys. Lett. 2007. **91**. P. 081501.
102. Budi W.S., Suyanto H., Kurniawan H., Tjia M.O., Kagawa K. // Appl. Spectrosc. 1999. **53**. P. 719.
103. Popov A.M., Colao F., Fantoni R. // J. Anal. At. Spectrom. 2009. **24**. P. 602.
104. Directive on the protection of the environment and in particular of soil, when sewage sludge is used in agriculture. / Official Journal of the European Community. 1986. L 181 4/7/86. Directive 86/276/EEC.
105. Методические указания МУ 2.1.7.730-99 "Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест" (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 7 февраля 1999).

Поступила в редакцию 22.04.09

## APPLICATION OF LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROMETRY FOR ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL AND INDUSTRIAL MATERIALS

A.M. Popov, T.A. Labutin, N.B. Zorov

*(Division of Laser Chemistry)*

**Actual state of affairs, main advantages and problems of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in analysis of industrial materials and environmental samples are discussed. Methods for LIBS sensitivity enhancement such as double-pulse ablation, a combination of LIBS with laser-induced fluorescence, the use of additional sources of excitation (spark) and confinement of plasma by magnetic field or shock wave are compared with respect to figures-of-merit. A set of LIBS approach to qualitative fast classification of materials, especially based on the correlation between parameters of laser plasma and sample properties, are discussed in details. Progress in environmental analysis of soils, sands etc. with the use of LIBS is demonstrated. Detection limits of the most elements in soils and aluminum alloys obtained until now are critically considered.**

**Key words:** *LIBS, aluminum alloys, hardness, soils, figures-of-merit, detection limit.*

**Сведения об авторах:** *Попов Андрей Михайлович* – мл. науч. сотр. кафедры лазерной химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (popov@laser.chem.msu.ru) (939-36-35); *Лабутин Тимур Александрович* – науч. сотр. кафедры лазерной химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (939-36-35); *Зоров Никита Борисович* – профессор кафедры лазерной химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (939-36-35).