

14. **Nadarajah S., Gupta A. K.** On the moments of the exponentiated Weibull distribution // Communications in Statistics — Theory and Methods. 2003. V. 34. P. 253—256.

15. **Henry W. Block, Yulin Li, Thomas H.** Initial and Final Behaviour of Failure Rate Functions for Mixtures and Systems // Appl. Probability. 2003. V. 40. N 3. P. 721—740.

16. **Гродзенский С.Я., Домрачев В. Г.** Универсальное распределение моментов отказов изделий // Измерительная техника. 2002. № 7. С. 24—26; **Grodzenskii S. Ya., Domrachev V. G.** A Universal Distribution for Component Failure Times // Measurement Techniques. 2002. V. 45. N 7. P. 710—713.

17. **Гродзенский С. Я., Домрачев В. Г.** Оценка параметров универсального распределения моментов отказов изделий // Измерительная техника. 2002. № 8. С. 12—14; **Grodzenskii S. Ya., Domrachev V. G.** Estimation of Parameters of Universal Distribution of Moments of Failure of Products // Measurement Techniques. 2002. V. 45. N 8. P. 799—802.

18. **Гродзенский С. Я., Домрачев В. Г.** Оценка параметров смеси распределений экспоненциального и Вейбулла при прогрессивном цензурировании // Измерительная техника. 2002. № 11. С. 10—12; **Grodzenskii S. Ya., Domrachev V. G.** Estimation of the Parameters of a Mixture of Exponential and Weibull Distributions with Progressive Censoring // Measurement Techniques. 2002. V. 45. N 11. P. 1115—1118.

19. **Гродзенский С. Я.** Статистико-физический метод исследования надежности электронных приборов по данным эксплуатации // Измерительная техника. 2003. № 6. С. 59—60; **Grodzenskii S. Ya.** A Statistical Physics Method of Electronic Device Reliability Testing from Working Data Pages // Measurement Techniques. 2003. V. 46. N 6. P. 616—618.

Дата принятия 04.02.2013 г.

ОПТИКО-ФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

681.785.2-501.22

Метод и аппаратура лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии

М. А. КАРАБЕГОВ

Научно-производственное объединение «ЦНИИТМАШ», Москва, Россия,

Рассмотрены методологические основы метода и некоторые современные приборы лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии.

Ключевые слова: лазер, абляция, плазма, эмиссионный спектр, спектрометр.

The methodological basis of the method and some modern equipment laser emission spectrometry are considered.

Key words: laser, ablation, plasma, emission spectrum, spectrometers.

Качественное и количественное определения элементного и молекулярного состава веществ успешно осуществляются на основе методов атомного и молекулярного оптического спектрального анализа. В зависимости от задач анализа, свойств анализируемого вещества, специфики спектров и способов их измерений спектральный анализ делят на ряд самостоятельных методов. В атомном спектральном анализе перед непосредственным измерением анализируемого вещества атомизируют путем термического, рентгеновского или иного воздействия. Происходит испарение пробы, диссоциация молекул и возбуждение образованных свободных атомов (ионов). Информативный параметр формируется по свойству спектра атомов (ионов) пробы, коррелированному со значением концентрации вещества. Для практических и научных задач применяют абсорбционный, эмиссионный, флуоресцентный, с возбуждением в индуктивно-связанной плазме (ИСП) и другие методы атомного спектрального анализа.

Создание лазеров оказало огромное воздействие на многие области и положило начало новому эффективному методу атомного спектрального анализа с лазерной атомизацией — лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС), в англоязычных версиях laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), реже laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), laser ablation optical-emission spectroscopy (LAOES). Метод позволяет осуществлять многоэлементный анализ практически любых образцов, отличается малой отбираемой пробой (фактически неразрушающий контроль), экспрессностью, отсутствием пробоподготовки. Растет количество публикаций, конференций и секций на них. Создаются универсальные и целевые спектрометры — приборы ЛИЭС, способные анализировать твердые, жидкие, газообразные, удаленные микрообразцы, аэрозоли и пыль, одновременно бесконтактно разные элементы, без пробоподготовки, с хорошим пространственным разрешением по поверхности и глубине, в реальном времени, в компактных стационарных и переносных вариантах [1].

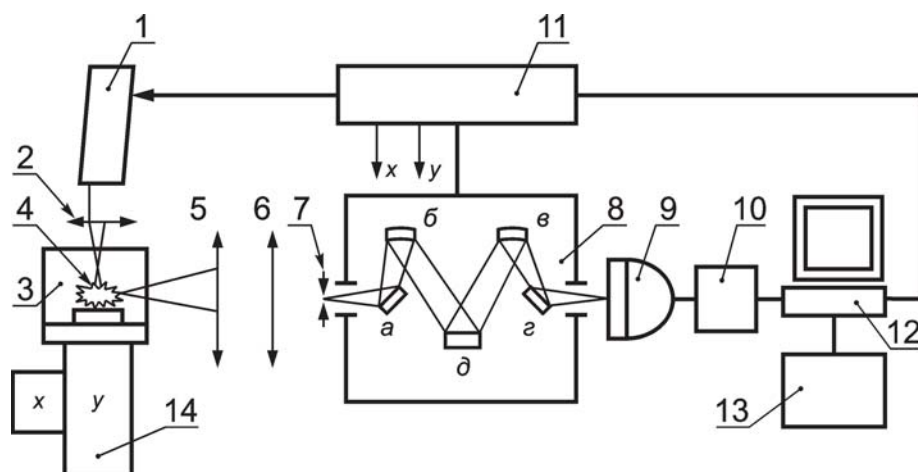


Рис. 1. Примерная схема установки, реализующая метод ЛИЭС:

1 — лазер; 2 — фокусирующая оптика; 3 — камера для образца; 4 — плазма; 5 — анализируемый образец; 6 — собирающая оптика; 7 — входная щель; 8 — монохроматор (а—г — зеркала, д — дифракционная решетка); 9 — многоэлементный фотодетектор (ПЗС); 10 — согласующее устройство; 11 — программное устройство управления (x, y — линии связи); 12 — компьютер; 13 — банк данных; 14 — столик с образцом

Плазма, индуцированная импульсным рубиновым лазером, впервые была получена в 1960 г. Работы ученых разных стран и особенно Кремерса, Радзиемски, Лори в Лос-Аламосской национальной лаборатории (США) по анализу газов с регистрацией интегрального сигнала, временным разрешением придали мощный импульс развитию ЛИЭС как аналитического метода. Они же впервые назвали этот метод LIBS.

Примерная схема установки, реализующей метод ЛИЭС, приведена на рис. 1. Излучение пульсирующего лазера с энергией импульса от десятков до сотен миллиджоулей фокусируется линзой на поверхности (в объеме) анализируемого образца. Микрофракция образца испаряется, индуцируя плазму, содержащую возбужденные атомы и ионы, испускающие излучение (эмиссию) в виде линейчатого спектра, интенсивности линий которого (информативный параметр) коррелированы с составом пробы. Часть излучения при помощи оптоволоконного кабеля собирается и направляется в спектрометр, преобразуется и фиксируется фотодетектором, сигнал которого обрабатывается компьютером и приобретает вид результата анализа.

Лазерно-индуцированная плазма — слабоионизированная, представляющая собой электронейтральный комплекс атомов, ионов и свободных электронов. Временной цикл излучения плазмы содержит стадию задержки t_d от начала лазерного импульса до открытия строга, в течение которого фиксируется сигнал. Излучение плазмы характеризуется энергией E в джоулях, частотой ν , волновым числом σ , длиной волны λ перехода:

$$\nu = \Delta E/h, \sigma = \nu/c, \lambda = 1/\sigma,$$

где ΔE — разность энергий уровней; h — постоянная Планка; c — скорость света.

Метод ЛИЭС реализуется при оптически тонкой (прозрачной) плазме, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, когда испускаемое излучение проходит ее без существенного поглощения или рассеяния; элементный

состав плазмы соответствует анализируемому образцу. В этих условиях интенсивность спектральных линий зависит от относительных концентраций элементов. На практике эти условия выполняются неточно. Диагностика плазмы базируется на связи ее свойств и характеристик спектральных линий (контур, ширина и др). Интенсивность излучения плазмы можно выразить функциями [2]:

$$I(\lambda) = [\varepsilon(\lambda)/\alpha(\lambda)] \{1 - \exp[-\alpha(\lambda)L]\},$$

или для прозрачной плазмы (малое α)

$$I(\lambda) = [\varepsilon(\lambda)/\alpha(\lambda)] [\alpha(\lambda)L] \sim \varepsilon(\lambda)L,$$

где $\varepsilon(\lambda)$ — коэффициент испускания; $\alpha(\lambda)$ — коэффициент поглощения; L — эффективная длина плазмы.

Полное термодинамическое равновесие плазмы существует редко, обычно ее характеризуют приближенным локальным термодинамическим равновесием в некоторой области пространства.

Важной стадией процедуры ЛИЭС является лазерно-индуцированный пробой (абляция). В газе в точке пробоя в зависимости от плотности мощности часть лазерной энергии может проходить через объем плазмы, рассеиваться или поглощаться. Плазма продвигается к лазеру вдоль луча в виде конуса с основанием к линзе. Большинство задач ЛИЭС связано с анализом твердых веществ. При плотности мощности лазера $10^8 - 10^{10}$ Вт/см², передний фронт импульса нагревает, плавит и испаряет материал, при этом выделяют зоны плазмы, ударной волны и поглощения. Для эффективной абляции необходимы минимальные для начала испарения плотность мощности и длительность лазерных импульсов, скорость процесса абляции, сохранение состава пробы в плазме. При пико- и фемтосекундных импульсах связь с поверхностью может завершиться до образования плазмы и поглощения лазерной энергии. Подбор режимов абляции повышает вероятность сохранения стехиометрии системы проба—плазма.

В [3] рассмотрены модели абляции при нагреве поверхности, плавлении и испарении для разных образцов и лазеров, в основном с наносекундными импульсами. При длительности лазерного импульса 10 нс плотность мощности энергии на поверхности образца может достигать 1 ГВт/см. При такой плотности энергии фракция образца массой 1 мкг изгоняется мгновенной лазерной плазмой температурой 20—30000 °С. В плазме тестируемый материал распадается на возбужденные ионы и атомы. В конце лазерного импульса плазма расширяется на сверхзвуковых скоростях и быстро охлаждается. Возбужденные ионы и атомы возвращаются в низкоэнергетические состояния и испускают характерное излучение, которое анализируется в оптической системе спектрометра и фиксируется фотодетектором. Излучение эмиссии отделяется от фонового излучения плазмы датчиками временной синхронизации, которые позволяют регистрировать его с задержкой после лазерного импульса, так как характерные атомные и ионные линии начинают появляться после расширения и охлаждения плазмы.

В ЛИЭС используют импульсные лазеры средней мощности с модуляцией добротности, генерирующие мощные импульсы порядка 5 МВт с фокусировкой излучения в пятно, наиболее часто — твердотельные лазеры Nd: АИГ (Nd: YAG) с импульсной накачкой (кристалл алюмоиттриевого граната АИГ с добавкой трехвалентного иона неодима). Они удобны, надежны, компактны, легко обеспечивают высокую плотность мощности излучения и гармоник основной длины волны от ближней инфракрасной (ИК) до ближней ультрафиолетовой (УФ). В зависимости от типа лазера длительность импульса составляет 5—20 нс. В последние годы возрос интерес к лазерам с пико- и, особенно, фемтосекундной длительностью. В ЛИЭС важными свойствами лазера, определяющими параметры плазмы, являются длина волны и длительность импульса излучения, плотность мощности сфокусированного импульса (обычно 10—500 МДж), качество поперечного сечения пучка, определяющее минимальный размер пятна сфокусированного импульса. Способность лазерного импульса перемещаться на значительные расстояния в пространстве и по оптоволокну формируют аппаратуру дистанционного анализа.

Оптические системы выполняют фокусировку излучения в пятно, сбор излучения плазмы с переносом в спектрометр, выделение спектральных интервалов. В зависимости от задач анализа в ЛИЭС в разных сочетаниях (количествах) применяют линзы, зеркала, оптоволокну, спектральные фильтры, монохроматоры и полихроматоры разных типов. Характерные параметры спектрометра по Черни—Тернеру с фокусным расстоянием 0,5 м: дифракционная решетка 1200 штр./мм, 68×68 мм; апертура 4—6,5; разрешение 0,05 нм (щель 0,01×4 мм); относительная линейная дисперсия 1,7 нм/мм; фокальная плоскость 27×14 мм. В последние годы чаще стали применять эшелле-спектрометры [2]. Эшелле (фр. *echelle* — лестница) — плоская отражательная дифракционная решетка с несимметричным треугольным профилем штриха, с концентрацией энергии дифрагированного излучения в спектрах высоких порядков 5—500. Эшелле-спектрометр имеет относительно небольшое число штрихов (10—100 штр./мм), высокие дисперсию и разрешающую способность, угол наклона зеркальной грани штриха (угол блеска) до 75°. Область дисперсии эшелле мала (1,5—15 нм), поэтому эшелле-спектрометры в основном используют для исследования спектров излучения небольшой ширины, в том числе излучения лазеров. Для разных спектральных интервалов применяют различные дифракционные решетки.

В качестве фотодетекторов в ЛИЭС-приборах служат фотозлектрические устройства, обладающие высокой чувствительностью, надежностью и относительно низкой стоимостью; твердотельные фотодиодные линейки (ФДЛ); приборы с зарядовой связью (ПЗС) и др. При этом ФДЛ и ПЗС можно использовать с усилителем яркости — электрооптическим преобразователем (ЭОП). Фотодиодная линейка представляет собой одномерный массив фотодиодов, установленных с минимальным зазором, обычно в количестве 256—2048 шт., каждый размером 0,025×25 мм. Приборы с зарядовой связью регистрируют двумерное пространственное распределение интенсивности излучения в широком спектральном диапазоне 180×1100 нм в режиме интеграции зарядов под действием фотонов. Размер пиксела от 13×13 до 26×26 мкм, матрицы разных размеров, например 512×1024 пикс. Характерные параметры ПЗС: линейный диапазон; темновой ток; отношение сигнал—шум 800:1; число электронов на отсчет 10. У наносекундных лазеров

время свечения плазмы составляет микросекунды, для считывания матрицей 1024×1024 пикс. необходимо несколько миллисекунд. Для регистрации такого массива с временным разрешением изображений часто применяют ПЗС с ЭОП и электрооптическим затвором на основе микроканальной пластины, пропускающим (не пропускающим) излучение, с управляемыми длительностью и задержкой после создания плазмы [2].

В ЛИЭС результат анализа формируется на основе измерений интенсивности спектральной линии спектра лазерной плазмы, в большинстве случаев совпадающие результаты можно получить при интегральной и амплитудной регистрации сигналов. Влияние помехи в виде наложения близкой спектральной линии минимизируется благодаря спектральному разрешению, переходу на другую эмиссионную линию элемента и др. Спектральные линии в начале развития плазмы ($t_d < 1$ мкс) могут уширяться до состояния наложения на соседние, при задержках ($t_d \approx 2$ мкс) могут быть разрешены с измерением интенсивности без помех.

Для улучшения метрологических характеристик необходимо оптимизировать настройки и режимы прибора. Наклон градуировочного графика характеризует чувствительность. Понижение чувствительности при низких концентрациях может быть вызвано наложением на спектральную линию мешающих частиц, изменением фоновой концентрации пробы; при высоких концентрациях — самопоглощением и др. Чувствительность зависит от энергии лазерного импульса, усиления системы детектирования, условий отбора излучения и др. Воспроизводимость характеризуется отклонением числа n результатов измерений x_i от арифметического среднего M по значению стандартного отклонения s или его относительного значения (%). Воспроизводимость зависит от процессов излучения плазмы, атомизации и возбуждения пробы в каждом плазменном импульсе; нестабильности сигналов импульсов; связи режима возбуждения плазмы со свойствами образца и др. На воспроизводимость влияют случайные погрешности, которые неизбежны и неисключаемы. Их влияние может быть минимизировано при параллельных измерениях, например, при увеличении числа импульсов от 50 до 500, низкочастотных помехах при применении внутреннего стандарта с регистрацией отношения сигналов эмиссионного и внутреннего стандарта. Правильность результатов измерений оценивается по близости к истинному значению определяемой величины. За условно истинное обычно принимают усредненное значение результатов определения концентрации, полученных разными методами. При оценке правильности важную роль играет систематическая погрешность, которая определяется как разность между измеренным и условно истинным значениями. В ЛИЭС она может возникать от непостоянства энергии импульса лазера, различия энергий импульсов при градуировке и измерении и др. Градуировочная связь между сигналом и массой (концентрацией) — линейная, проходящая через начало координат, реальные градуировочные графики могут иметь отклонения. Для градуировки применяют образцы сравнения из однородного материала, состав которого характеризуется установленными значениями величин; образцы с составом, близким к анализируемому, минимизирующим влияние матрицы пробы, и др. В случаях ответственных измерений градуировочные образцы должны быть аттестованы с соблюдением метрологических процедур, обеспечением прослеживаемости и сопровождаться сертификатом. Например, стандартные образцы пресованного базальта,

чугуна, стали; вещества с известной поверхностной концентрацией на фильтре; таблетированной почвы и др. Измерения целесообразно проводить в условиях, при которых был построен градуировочный график.

При формировании количественной информации на воспроизводимость и правильность результатов влияют параметры лазерного излучения (энергия, мощность, частота повторения); фотодетектора (чувствительность, линейный диапазон); образца (однородность состава и поверхности, химико-физические свойства); расстояние линза — образец (РЛО), типы линз, параметры фокусировки излучения на образце и сбора эмиссии плазмы, пропускание оптического пути и др. От РЛО зависят плотность мощности лазерного излучения и температура плазмы, интенсивность эмиссионных линий и масса испаряемой пробы. Понижение атмосферного давления в образцах глины и почв уменьшает наклон градуировочного графика, при испарении почв корреляция еще сильнее. На результаты измерений могут влиять параметры проб — размеры частиц аэрозолей и порошков, неполное испарение, химический состав и др. Для получения точных результатов необходимо применять настройки и режимы, оптимальные для особенностей решаемой аналитической задачи. Ниже рассмотрены некоторые современные ЛИЭС-приборы.

Спектрометр LIBS входит в состав оборудования ChemCam марсохода Curiosity («Любопытство»), который был отправлен к Марсу 26.11.2011 г., мягкая посадка 06.08.2012 г., срок службы 686 земных суток — марсианский год. Он разработан в лабораториях США (Лос-Аламосской) и Франции (CSR). Инфракрасный лазер (1067 нм) генерирует 50—75 импульсов длительностью 5 нс, фокусируемых на почве, находящейся на расстоянии до 7 м. Спектр излучения плазмы от испаряемой породы с высоким разрешением анализируется в видимом, ближних УФ- и ИК-диапазонах; дистанционно определяются тип и состав изучаемых твердых пород (вулканическая, осадочная или др.), структура грунта и камней, преобладающие элементы. Спектрометр LIBS распознает лед и минералы с водными молекулами в кристаллической структуре, измеряет следы эрозии на камнях, помогает при исследовании пород манипулятором. Микро-

камера с разрешением 1 мм синхронно передает изображение исследуемой области.

Анализатор LEA-S500 [4]. Лазер Nd: АИГ двухимпульсный, наносекундный с модуляцией добротности, средняя энергия импульса 100 мДж, нестабильность энергии $\pm 3\%$, длина волны 1064 нм, средняя мощность 1 Вт. Оптические параметры: фокусное расстояние 500 мм; дифракционные решетки 1800, 2400, 3600 штр./мм; длины волн 190—800, 190—600, 190—400 нм; дисперсия 1,0; 0,7; 0,5 нм/мм; разрешение 0,028; 0,020; 0,014 нм. Регистрация спектра: полная панорама, линейная ПЗС-камера 2048 пикс., 16 бит, USB-интерфейс; время анализа в одной точке от 10 с до 3 мин в зависимости от числа определяемых элементов. Камера образцов: пробы размером (от min до max) 12×12×2 и 75×75×40 мм; перемещение стола ± 5 мм, шаг 0,001 мм вдоль осей ХУ; анализируемая зона 0,03—1,7 мм; рабочая среда — воздух, откачка. Программное обеспечение: автокалибровка длин волн, индикация отклонения типа материала, контроль неучтенных примесей, метрологическая оценка, графическое представление; базы данных спектральных линий, стандартных образцов, материалов; математическая обработка; печать. Программы химического анализа: сплавы на основе Al, Ni, Cu, Ti и др., стали и чугуна; проводящие и непроводящие материалы (пластмассы, керамика, стекло и др.); определение типа материала или базового элемента и др. Потребляемая мощность 900 Вт, в режиме ожидания — 100 Вт. Размеры 550×750×1100 мм, масса 120 кг. Пределы обнаружения и интервалы определяемых концентраций спектрометра LEA-S500 приведены в табл. 1.

Спектрометр ЛИЭС-1 включает твердотельный импульсный лазер, полихроматор (диапазон 200—800 нм, разрешение 0,02—0,03 нм), многоэлементный фотодетектор. Максимальная чувствительность определения химических элементов в почве 10^{-5} — $10^{-4}\%$ (0,1—1,0 мг/кг). Определяемых элементов 90, время количественного анализа 1—3 мин, для анализа необходимо 5—10 мг вещества. Размеры 800×450×600 мм, масса до 45 кг. В Природоохранном центре Департамента природопользования Москвы его применяют для контроля содержания тяжелых металлов в городских почвах. На рис. 2 приведены результаты определений

Таблица 1

Пределы обнаружения и интервалы определяемых концентраций элементов в сплавах на основе Fe, Cu, Al, Ti спектрометра LEA-S500

Элемент	Пределы обнаружения, 3σ, ppm ($10^{-4}\%$)	Интервалы определяемых концентраций элементов, %			
		Fe	Cu	Al	Ti
Be	0,1	—	0,0005—2,0	0,0005—2,0	—
B	1,2	0,005—0,2	—	—	—
C	10	0,05—4,5	—	—	—
Mg	0,5	0,001—0,15	—	0,01—5,0	—
Al	1,0	0,001—2,0	0,01—5,0	—	0,03—10,0
Si	5,0	0,005—20,0	0,01—5,0	0,01—17,0	0,06—0,7
P	10	0,01—0,5	0,05—2,0	—	—
Ti	0,3	0,001—10,0	—	0,01—2,0	—
V	2,0	0,005—10,0	—	—	0,05—7,0

элементов в почвах, выполненных в 2011 г. ЛИЭС-1, а также атомно-абсорбционным (ААС), атомно-эмиссионным (АЭС) и рентгенофлуоресцентным (РЛП) методами. При сравнении всех результатов измерений значения погрешностей были в пределах от 0,25—5,45 % (As) до 0,75—26,2 % (Cd); при сравнении результатов ЛИЭС — ААС — в пределах от 0,74 % (Zn) до 4,6 % (As) [5].

Экспресс-анализатор ЛИЭС-2М [6]. Малогабаритный твердотельный импульсный лазер Nd: АИГ, длина волны 1064 нм, длительность импульса 0,01 — 100 мкс, энергия 0,1—1,0 Дж/имп., частота повторения 0,1—1 Гц; портативный полихроматор с многоэлементным фотодетектором, спектральные интервалы 200—500 нм с разрешением 0,012 нм и 500—900 нм с разрешением 0,07 нм регистрируются одновременно, анализ выполняется за один лазерный импульс без спектральной перестройки. Определяемых элементов — 90; время количественного анализа 1—3 мин; масса вещества для анализа 5—10 мг, масса анализатора до 60 кг. Пределы обнаружения спектрометра ЛИЭС-2М приведены в табл. 2.

Таблица 2

Пределы обнаружения спектрометра ЛИЭС-2М

Параметр	Co	Cr	Cs	Cu	Cu	Fe	Be	Bi	Br	C	Ca	Cd
λ , нм	228,6	313,2	894,4	224,7	324,7	234,3	313,1	206,2	478,5	247,86	315,89	214,44
C, мкг/г	3,0—5,0	1,0	1,0	10,0—12,0	1,0—3,0	1,0	1,0	1,0	1,0—3,0	0,1	0,1—1,0	0,5

ЛИЭС-2М — настольный спектрометр, предназначен для экспрессного анализа диэлектриков, элементного состава твердых монокристаллов (стекло, керамика, пластмасса, металлы, сплавы, граниты и др.), прессованных порошков (почва, породы, геологических образцов и др.), неоднородных образцов по поверхности и глубине, микрообразцов, образцов сложной формы и др. Возбуждение комбинированное. В результате лазерной абляции факел с анализируемым веществом попадает в область сильного импульсного электрического поля, формируемого над поверхностью образца электродами специальной конфигурации. Искровым генератором на электродах создается разность потенциалов и формируется искровой разряд в атмосфере буферного газа (воздух, аргон) и продуктов абляции образца. Происходит возбуждение атомов и ионов анализируемого вещества, формируется информативный параметр — эмиссионный спектр. Чувствительность и воспроизводимость улучшены в 3—10 раз по сравнению с лазерно-искровым спектроанализатором [7]. Лазер Nd: АИГ твердотельный, длина волны 1,064 нм, длительность импульса от 10 нс до 100 мкс, энергия 0,1—1,0 Дж/имп., частота повторения 0,1—1 Гц, электрическая искра, напряжение 4—10 кВ. Спектрограф сдвоенный на общем основании, оптическая связь через нулевой порядок дифракции первого спектрографа; схема Пашена—Рунге, спектральный интервал 185—915 нм; разрешение и обратная линейная дисперсия 0,007—0,01 нм и 0,56 нм/мм в диапазонах 185—415 нм, 0,04—0,06 нм и 3,36 нм/мм — для 415—915 нм; высокая температурная стабильность настройки и коррекция остаточного ухода спектральных линий (1—2 пикс. или 10—15 мкм/10 °C). Дифракционные решетки голограммные вогнутые с оптимизированными параметрами. Регистрация 24-х линейных ПЗС детектора TCD130 4DG, длительность кадра 200—1200 мс, число кадров 100—140; интерфейс USB 2.0. Компьютер имеет специализированное программное обеспечение. Диапазон измерения концентраций от 10^{-5} — 10^{-4} до десятков процентов, относительная случайная погрешность 5—15 %. Пределы обнаружения в твердых образцах по критерию 3s от 10^{-5} % (0,1 г/т) до 10^{-4} % (1 г/т).

Спектрометр Insight™ LIBS (Photon Machines Inc, Сан-Диего, США) предназначен для микроанализа твердых образцов. Лазер Nd: АИГ, 266, 355, 1064 нм; сфокусированное пятно 3—5 мкм, возможно увеличение поверхности испарения до 2 мм. Эшелле-спектрометр, спектральный диапазон 190—800 нм, разрешение выше 0,1 нм; специальная обработка позволяет разрешать в УФ-спектре линии менее 0,02 нм. При помощи ПЗС-детектора высокой чувствительности можно определять микроколичества элементов на линиях низкой интенсивности. Ка-

мера для образца с компьютерным контролем стола и видеокамерами способствует точному выбору места анализа и профилированию поверхности и глубины на образце сложной формы. Контроль образца, лазера и спектрометра ± 10 нс. Подбор режимов и модулей оптимизирует прибор для конкретной аналитической задачи. Программное обеспечение позволяет исследовать спектры с применением библиотек NIST или составлять собственные библиотеки, оформлять спектры, строить калибровочные графики с использованием спектров стандартных образцов и применять их автоматически или вручную в количественном анализе, задавать последовательность измерений. Методику можно многократно применять без модифицирования или изменять. Совмещены визуализация образца и контроль энергии лазерного импульса, положение лазерного пятна и контроль его размеров. Программа контролирует и синхронизирует калибровку и другие функции спектрометра и лазера.

Системы LIBS2500plus — малогабаритные, мобильные, предназначены для определения качественного состава твердых тел, растворов и газов в реальном времени. Излучение мощного импульсного лазера фокусируется на образце, удаленном на расстояние от нескольких сантиметров до метра. Для возбуждения спектра достаточно одного лазер-

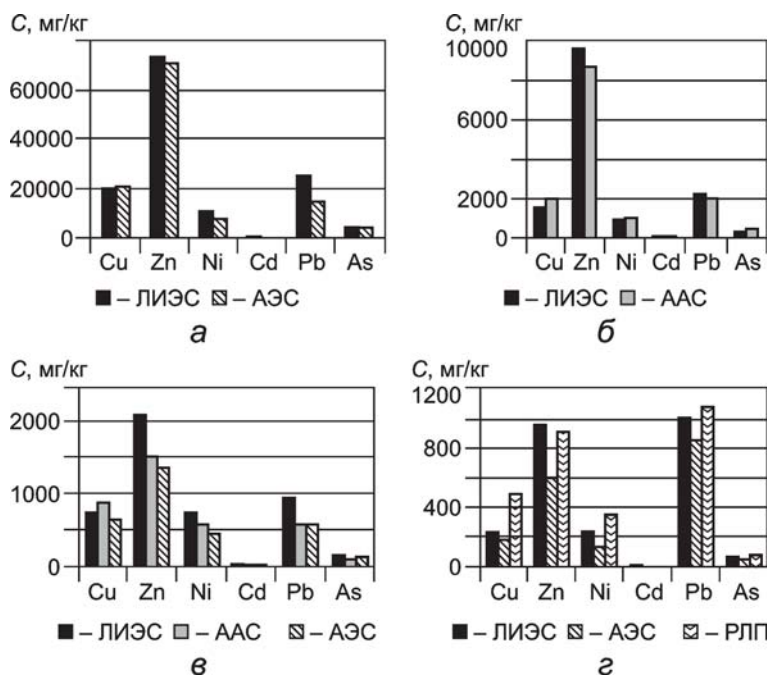


Рис. 2. Результаты определений тяжелых металлов в почвах Москвы: а — ЛИЭС, АЭС (3138 анализов); б — ЛИЭС, ААС (354 анализа); в — ЛИЭС, ААС, АЭС (84 анализа); г — ЛИЭС, АЭС, РЛП (30 анализов)

Таблица 3

Минимальные значения концентраций, определенные спектрометром LIBS с погрешностью 5—15 %

Параметр	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Br	C	Ca	Cd
λ , нм	328,07	309,27	193,76	267,59	208,96	455,40	313,11	206,17	478,55	247,86	315,89	214,44
C, мкг/г	0,1—1,0	1,0	0,8—2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0—3,0	0,1	0,1—1,0	0,5

ного импульса длительностью 10 нс. Образуется плазма, она остывает, распадается за 1 мкс после импульса и испускает характерное излучение. Спектральный анализ может выполняться семью оптоволоконными спектрометрами HR2000+ в диапазоне 200—980 нм с разрешением 0,1 нм. Для одновременного считывания и передачи данных спектрометры синхронизированы, для всех каналов единый тактовый сигнал (дрожание порядка 20 нс). В системе детектирования линейные ПЗС-детекторы с 2048 элементами. Программное обеспечение управляет системой и отображает результаты. Чувствительность до единиц ppb и пикограммов.

Фирма Perkin Elmer применяет комбинированную систему атомизации (возбуждения) — лазерную абляцию и индуктивно-связанную плазму (ИСП). Все спектрометры этой фирмы — ИСП-АЭС Optima и ИСП-МС Elan могут быть укомплектованы лазерными абляторами фирмы Cetac, позволяющими вводить пробу твердых образцов в плазму. Лазерные абляторы работают с токопроводящими материалами и изоляторами, при этом не предъявляются жестких требований к подготовке анализируемой поверхности. Спектрометр Solis 500 предназначен для анализа твердых образцов и содержит лазер Nd: АИГ, длина волны 1064 нм, импульс которого испаряет микроколичество вещества с поверхности образца. Пар вещества переносится газом-носителем в ИСП-спектрометр и анализируется. Спектрометры LSX 500 и LSX 213 оснащены мощными УФ-лазерами, позволяющими проводить анализ отдельных участков образцов. Встроенный микроскоп с видеокамерой и подвижный стол дают возможность детально изучать геологические объекты и сплавы, определять состав микровключений в образцах. В состав LSX 500 входит лазер Nd: АИГ, длина волны 266 нм, мощность до 9 мДж/имп.; LSX 213 — лазер Nd: АИГ, длина волны 213 нм, мощность до 4 мДж/имп. Система управления построена на базе специального программного обеспечения. Минимальные значения концентраций, определяемые спектрометром LIBS, приведены в табл. 3.

Относительная простота методики, возможность анализа образцов практически неограниченного вида обуславливают развитие методологии, аппаратуры и выдвигают ЛИЭС в авангард современных аналитических методов и аппаратуры при решении аналитических задач, неразрушающем контроле, дистанционных измерениях в научных исследованиях, промышленном и сельскохозяйственном производстве, геологии, экологии, материаловедении и др. Важной задачей дальнейшего развития является обеспечение высоких метрологических показателей ЛИЭС как надежного и эффективного метода количественных измерений.

Литература

1. Winefordner J. D. e. a. / J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. 1061—1083.
2. Кремерс Д., Радziemски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. М.: Техносфера, 2009.
3. Bogaerts e. a. Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling // Spectrochimica Acta. 2003. Pt. B. V. 58. P. 1867—1893.
4. Копачевский В. Д. LEA-S500 — универсальная мини-лаборатория контроля качества продукции // Аналитика. № 2. 2012. С. 12—19.
5. Разумовская М. Ю., Пальгунов Н. В., Вайнштейн С. И. Применение лазерно-искрового эмиссионного спектрального метода для оценки качества городских почв // Экологические системы и приборы. 2009. № 9. С. 26—29.
6. ООО «Промоптэлектроника» — разработка и производство современных атомно-эмиссионных спектрометров [Офиц. сайт]. <http://www.iskroline.ru> (дата обращения 15.10.2012 г.).
7. Пат. 2163370 РФ / А. М. Скрипкин. Лазерно-искровой спектроанализатор // Изобретения. Полезные модели. 2001. № 5.

Дата принятия 14.01.2013 г.