Содержание

Предисловие 8

Введение 10

Сокращения, константы, символы 14

Глава 1
История 18

1.1. Оптическая атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) 18
1.1.1. Классическая АЭС 18
1.1.2. Лазерно-индуцированная АЭС 19
1.2. Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) 20
1.3. История ЛИЭС 1960–1980гг 25
1.4. История ЛИЭС 1980–1990 гг 28
1.5. История ЛИЭС 1990–2000 гг 31
1.6. Современные достижения в ЛИЭС (2000–2002 гг.) 36

Литература 38

Глава 2
Основные процессы в лазерно-индуцированной плазме ... 46

2.1. Свойства лазерно-индуцированной плазмы 46
2.1.1. Контуры спектральных линий 49
2.1.2. Определение электронной плотности по ширине спектральных линий 50
2.1.3. Прозрачность плазмы 54
2.1.4. Температура и термодинамическое равновесие 55
2.2. Лазерно-индуцированный пробой 61
2.2.1. Пробой в газах 61
2.2.2. Явления, сопровождающие пробой в газах 65
2.2.3. Пробой в твердом теле и на его поверхности, в аэрозолях и жидкостях 65
2.2.4. Явления, сопровождающие пробой на поверхности твердого тела 68
2.3. Лазерная абляция 71
2.4. Двух- или многоимпульсная ЛИЭС 75
2.5. Выводы 77

Литература 78

Глава 3
Аппаратура ... 82

3.1. Принципиальная схема приборов ЛИЭС ... 82
3.2. Лазеры ... 84
3.2.1. Принципы работы лазеров ... 84
3.2.2. Типы лазеров ... 85
3.2.3. Свойства лазерного излучения, важные для ЛИЭС ... 89
3.2.4. Генерация гармоник ... 91
3.2.5. Двухимпульсный режим ... 92
3.3. Оптические системы ... 93
3.3.1. Фокусировка и сбор излучения ... 93
3.3.2. Линзы ... 95
3.3.3. Волоконные световоды ... 96
3.4. Методы получения спектров ... 101
3.4.1. Введение ... 101
3.4.2. Спектральные устройства ... 103
3.5. Приемники излучения (детекторы) ... 117
3.6. Калибровка систем детектирования ... 124
3.6.1. Калибровка по длинам волн ... 124
3.6.2. Калибровка спектральной чувствительности ... 128
3.7. Временные характеристики сигналов ... 130
3.8. Способы аппаратурной реализации ЛИЭС ... 131

Литература ... 133

Глава 4
Метрологические характеристики ЛИЭС ... 136

4.1. Введение ... 136
4.2. Измерение аналитического сигнала ... 136
4.3. Воспроизводимость ... 143
4.4. Градуировка ... 146
4.4.1. Градуировочные графики ... 146
4.4.2. Градуировочные стандартные образцы ... 152
4.5. Пределы обнаружения ... 154
4.6. Правильность ... 155

Литература ... 156

Глава 5
ЛИЭС: качественный анализ ... 159

5.1. Введение ... 159

5.2. Элементный анализ 159
5.3. Идентификация материалов 163
5.4. Контроль технологических процессов 166
5.4.1. Техника эксперимента 167
5.4.2. Результаты 169
5.4.3. Заключение 174
5.5. Классификация и распознавание материалов 174
5.5.1. Состояние поверхности 174
5.5.2. Типы классификации материалов 176
5.5.3. Классификация материалов близкого состава 178
5.6. Проверка загрязненности местности с использованием ЛИЭС. 180

Литература 183

Глава 6
ЛИЭС: количественный анализ 185

6.1. Введение 185
6.2. Пространственные характеристики пробоотбора 187
6.3. Прочие характеристики пробоотбора 190
6.4. Размеры частиц и неполное испарение 195
6.5. Использование внутреннего стандарта 196
6.6. Влияние химического состава основы пробы 198
6.7. Применение ЛИЭС: определение примесей в растворах лития 200
6.7.1. Цель 201
6.7.2. Методика анализа 201
6.7.3. Проведение аналитических измерений 203
6.7.4. Результаты 204
6.7.5. Градуировочные графики 207
6.7.6. Воспроизводимость измерений 208
6.7.7. Обсуждение результатов 209
6.8. Метрологические характеристики ЛИЭС 209
6.9. Заключение 214

Литература 214

Глава 7
ЛИЭС: дистанционный анализ 216

7.1. Введение 216
7.2. Классическая дистанционная ЛИЭС 220
7.2.1. Аппаратура 220
7.2.2. Фокусирование лазерного излучения 221
7.2.3. Сбор излучения плазмы 226

7.2.4. Результаты использования классической ЛИЭС ... 227
7.3. Дистанционная ЛИЭС с использованием фемтосекундного излучения ... 232
7.3.1. Классический вариант дистанционной ЛИЭС с использованием фемтосекундного излучения ... 232
7.3.2. Применение фемтосекундной филаментации в дистанционном анализе ... 234
7.3.3. Транспортируемая лаборатория «Терамобиль» ... 237
7.3.4. Применение фемтосекундной ЛИЭС для дистанционного анализа ... 237
7.4. Оптоволоконный вариант ЛИЭС ... 239
7.4.1. Сбор излучения с помощью оптоволокна ... 239
7.4.2. Передача лазерного излучения с помощью оптоволокна ... 241
7.4.3. Применение оптоволокна ... 244
Литература ... 248

Глава 8
Современные фундаментальные исследования, оборудование и новые области применения ЛИЭС ... 251

8.1. Введение ... 251
8.2. Основы ... 251
8.3. «Безэталонная» ЛИЭС ... 257
8.4. Достижения в лазерной технике и спектральном приборостроении ... 259
8.5. Анализ поверхности ... 261
8.6. Изучение и применение двухимпульсного режима ... 265
8.7. Анализ сталей ... 268
8.8. Анализ биологических материалов ... 270
8.9. Применение в атомной энергетике ... 272
8.10. Применение ЛИЭС в космических исследованиях ... 274
Литература ... 285

Глава 9
Перспективы развития ЛИЭС ... 290

9.1. Введение ... 290
9.2. Расширение понимания основ и возможностей ЛИЭС ... 290
9.3. Расширение сферы применения ЛИЭС ... 293
9.4. Факторы, ускоряющие коммерциализацию ЛИЭС ... 295
9.4.1. Стандартизация и количественный анализ ... 295
9.4.2. Применение ЛИЭС в промышленности ... 296

9.4.3. Доступность оборудования для ЛИЭС 297
9.5. Заключение 298
Литература 299
Приложения 301
А. *Вопросы безопасности в ЛИЭС* 301
А.1. Планирование системы безопасности 301
А.2. Безопасность при работе с лазерами 301
А.3. Образование аэрозолей 303
А.4. Пожарная безопасность при работе с лазерами 303
Литература 304
Б. Рекомендуемые подходы в ЛИЭС при исследовании различных образцов 305
Литература 309
В. Пределы обнаружения в ЛИЭС 309
В.1. Пределы обнаружения, известные в литературе 309
В.2. Унифицированные пределы обнаружения 330
Литература 333
Г. Важнейшие литературные источники по ЛИЭС 340
Предметный указатель 345

Предисловие

Изобретение лазера и разработка матричных детекторов стали наиболее значительными событиями, произошедшими в области аналитической атомной спектроскопии за последние четыре десятилетия. В течение предыдущих 25 лет это привело к появлению метода лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС), называемого также спектроскопией лазерно-индуцированной плазмы, лазерной искровой спектроскопией и лазерной оптической эмиссионной спектроскопией. Этот метод преобладает на сцене аналитической атомной спектроскопии подобно тому, как это происходило с атомно-абсорбционной спектроскопией в 1960–1970-х гг., атомно-эмиссионной спектроскопией с ИСП в 1970–1980-х гг. и масс-спектрометрией с ИСП в 1980–1990-х гг. Совершенно очевидно, что становление ЛИЭС как аналитического метода напрямую связано с пионерскими исследованиями Кремерса и Радзиемски. Статьи Радзиемски и Лори 1981 г. положили начало революционному возникновению ЛИЭС. Огромный интерес к этому методу не вызывает сомнений при взгляде на быстрый рост числа публикаций с 1965 г., а именно менее 50 в год с 1965 по 1995 гг., а затем рост стал почти экспоненциальным – более 100 публикаций в 1997 г., более 200 — в 1999 г., более 300 — в 2003 г. и порядка 400 — в 2004 г. Помимо этого, интерес к ЛИЭС очевиден, если посмотреть на число секций, посвященных ЛИЭС, на Питтсбургской конференции (PITTCON), на конференциях Федерации (американских) обществ аналитической химии и спектроскопии (FACSS), а также конференций, посвященных исключительно этому методу.

Немногие аналитические методы, кроме ЛИЭС, могут похвастаться таким интересом аналитического сообщества. Фундаментальные работы, включая измерение электронной плотности и температуры плазмы, установление достижения локального термодинамического равновесия, экспериментальные и теоретические аспекты оптического пробоя в газах, жидкостях, твердых телах и аэрозолях, а также моделирование лазерно-индуцированного пробоя и абляции на поверхности твердых тел и использование в ЛИЭС множественных лазерных импульсов — все это мы встречаем в физической и химической литературе. Огромное внимание к теоретическим вопросам ЛИЭС подогревается многочисленными и перспективными приложениями ЛИЭС. Последние включают анализ твердых тел, жидкостей, газов и аэрозолей, а также металлов, частиц в окружающей среде, прежде всего в аэрозолях, изучение загрязнителей воды, археологические исследования, датировку и очистку предметов искусства, отбор проб биологических материалов, включая бактерии и споры,

анализ в процессе производства, государственную безопасность, включая обнаружение взрывчатых веществ, а также компонентов химического и биологического оружия. Этот интерес возник в первую очередь благодаря многоэлементному характеру, применимости практически к любому типу образцов, малой отбираемой пробе (практически неразрушающий анализ), экспрессности и отсутствию пробоподготовки. Основной проблемой ЛИЭС является необходимость градуировки, сейчас это основная область исследований в данном методе, в которой активно исследуют возможности безэталонного и «абсолютного» анализа.

Профессор Дж. Д. Вайнфорднер,
заведующий кафедрой аналитической химии
химического факультета университета Флориды,
Гейнсвилл, Флорида, США