**Теория и практика применения лазерной спектроскопии (на примере анализа объектов окружающей среды)**

Содержание

Введение

1. Лазерная спектроскопия

**2. Виды лазеров и их применение**

3. Современное оборудование

4. Применение лазерной спектроскопии в анализе объектов окружающей среды

Литература

**Введение**

Применение лазерной спектроскопии к изучению характеристик сред представляет несомненный интерес как при проведении фундаментальных, так и прикладных исследований. Лазерная спектроскопия это раздел оптической спектроскопии, методы которого основаны на применении монохроматического излучения лазеров для стимулирования квантовых переходов между вполне определёнными уровнями. Эти методы позволяют получать локальную информацию о параметрах исследуемых объектов с высоким пространственным, временным и спектральным разрешением. Преимущество лазеров над некогерентными источниками света заключается в возможности достижения большой спектральной плотности мощности, что значительно уменьшает проблемы шумов, вызванных фоновым излучением или шумами приемников.

Лазерная спектроскопия по сравнению с другими бесконтактными оптическими методами диагностики позволяет проводить измерения на значительном расстоянии от исследуемого объекта и получать информацию об его составе (например, лидарное зондирование атмосферы). Принципиально новые возможности лазерная спектроскопия приобрела с появлением лазеров с плавно перестраиваемой частотой, которые являются комбинацией источника света и спектрометра ультравысокого разрешения, что даёт возможность измерять профили спектральных линий. Одними из наиболее перспективных аппаратурных комплексов представляются диагностические системы, состоящие из лазеров на красителях с оптической накачкой эксимерными лазерами. Кроме того, эксимерные лазеры могут применяться как самостоятельные системы, например, для диагностики в биологии и медицине. Это позволяет создавать многофункциональные диагностические системы для фундаментальных и прикладных исследований.

По мере роста масштабов исследований на установках с магнитной термоизоляцией в рамках программ УТС и перехода к созданию прототипа термоядерного реактора, возрастает роль методов диагностики, позволяющих проводить измерения параметров высокотемпературной плазмы в условиях затрудненного доступа к плазме и при наличии целого ряда неблагоприятных факторов. Диагностическая аппаратура и методики, основанные на использовании лазерной спектроскопии, позволяют удовлетворять этим достаточно жестким требованиям, и их разработка является актуальной задачей.

Еще одно актуальное направление диссертационной работы состоит в возможности использования специализированных лазерных систем для геофизических и космических лидаров и лидарных систем для экологического мониторинга окружающей среды. Важными приложениями также представляют исследования предварительно облученных оптических материалов для ИТЭРа, применение лазерно-индуцированной фотолюминесценции для диагностики биологических объектов в интересах медицины и микробиологии.

**1. Лазерная спектроскопия**

Раздел оптической спектроскопии, изучающий полученные с помощью лазера спектры испускания, поглощения, рассеяния. Лазерная спектроскопия позволяет исследовать вещества на атомно-молекулярном уровне с высокой чувствительностью, избирательностью, спектральным и временным разрешением. В зависимости от типа взаимодействия света с исследуемым веществом, методы лазерной спектроскопии подразделяют на линейные, основанные на одноквантовом линейном взаимодействии и нелинейные, основанные на нелинейном одноквантовом или многоквантовом взаимодействии. В спектральных приборах используют лазеры с перестраиваемой частотой – от далекой ИК области до вакуумного УФ, что обеспечивает возбуждение почти любых квантовых переходов атомов и молекул. Перестраиваемые лазеры с узкой полосой излучения, в частности, инжекционные лазеры в ИК области и лазеры на красителях в видимой области (а в сочетании с нелинейным преобразованием частоты – в ближней УФ и ближней ИК областях) дают возможность измерять истинную форму спектра поглощения образца без какого-либо влияния спектрального инструмента. Использование перестраиваемых лазеров повышает чувствительность всех известных методов спектроскопии (абсорбционных, флуоресценции и т.д.) как для атомов, так и для молекул. На основе таких лазеров были разработаны принципиально новые высокочувствительные методы: внутрирезонаторной лазерной спектроскопии, когерентного антистоксова комбинационного рассеяния, резонансной фотоионизационной лазерной спектроскопии. Последний метод основан на резонансном возбуждении частицы импульсным лазерным излучением, частота которого точно настроена на частоту резонансного перехода, и последующей ионизации возбужденной частицы путем поглощения одного или нескольких фотонов из дополнительного лазерного импульса. При достаточной интенсивности лазерных импульсов эффективность резонансной фотоионизации близка к 100%, такова же эффективность регистрации иона электронным умножителем. Это обеспечивает высокую чувствительность метода и возможность детектирования следов элементов в образцах на уровне 10-10-10-12% в обычных экспериментах, а в специальных – на уровне одиночных частиц. Высокая интенсивность излучения позволяет осуществлять нелинейное взаимодействие света с атомами и молекулами, за счет чего значительная часть частиц переведена в возбужденное состояние, а также становятся вероятными запрещенные одноквантовые и многоквантовые резонансные переходы между уровнями атомов и молекул, ненаблюдаемые при слабой интенсивности света. Короткая (управляемая) длительность излучения позволяет возбуждать высоколежащие уровни энергии за времена короче времени релаксации любого квантового состояния. С использованием лазеров ультракоротких (пикосекундных и фемтосекундных) импульсов разработаны методы спектроскопии с временным разрешением до 10-14 с. Эти методы обеспечивают излучение первичных фотофизических и фотохимических процессов с участием возбужденных молекул, исследование короткоживущих частиц (радикалов, комплексов и т.д.). Высокая монохроматичность лазерного излучения обеспечивает измерение спектров с почти любым необходимым спектральным разрешением и, кроме того, позволяет избирательно возбуждать атомы и молекулы одного вида в смеси, оставляя молекулы др. видов невозбужденными, что особенно важно для аналитических применений. С помощью импульсов направленного лазерного излучения можно исследовать спектры флуоресценции и рассеяния в удаленной области, например в верхней атмосфере, и получать информацию о ее составе. Этот принцип используется в методах дистанционной лазерной спектроскопии, разрабатываемых для контроля окружающей среды. При фокусировке лазерного света на малую площадь с размерами (в пределе) порядка длины Световой волны можно получить большие интенсивности, обеспечивающие быстрый нагрев и испарение локальной области. Это свойство лазера легло в основу микроспектрального эмиссионного анализа атомов и локального масс-спектрального анализа молекул. С точки зрения путей релаксации энергии возбужденных частиц и, соотв., методов детектирования, различают следующие методы лазерной спектроскопии: 1) абсорбционно-трансмиссионные, основанные на измерении спектра пропускания образца (нечувствительны к судьбе возбужденных частиц); 2) опто-калориметрический (опто-термич., опто-акустич. и т.д.), основанные на непосредственном измерении поглощенной в образце энергии; при этом необходима релаксация части энергии возбуждения в тепло (безызлучат. релаксация); 3) флуоресцентный, основанный на измерении интенсивности флуоресценции как функции длины волны возбуждающего лазера (излучат, релаксация); 4) опто-гальванический, в котором возбуждение частиц регистрируют по изменению проводимости, и фотоионизационные – по появлению заряженных частиц. Приборы, применяемые в лазерной спектроскопии, принципиально отличаются от обычных спектральных приборов. В приборах, использующих лазеры с перестраиваемой частотой, отпадает необходимость в разложении излучения в спектр с помощью диспергирующих элементов (призм, дифракц. решеток), являющихся основной частью обычных спектральных приборов. Иногда в лазерной с.пектроскопии применяют приборы, в которых излучение разлагается в спектр с помощью нелинейных кристаллов. Лазерную спектроскопию применяют для исследования кинетики и механизма реакции (в т. ч. фотохим.), точного измерения постоянных (напр., моментов инерции), избирательного определения ультрамалых количеств вещества и т.д. Спектры многоступенчатого лазерного возбуждения обладают большей избирательностью, чем обычные спектры поглощения, хорошо комбинируются с хроматографией, масс-спектрометрией и т.д.

**Активная лазерная спектроскопия** – один из методов нелинейной спектроскопии, исследующий поглощение или рассеяние пучка света в среде, в которой предварительно (с помощью дополнительного лазерного излучения определенных частот) селективно возбуждены и (или) сфазированы изучаемые оптические моды. Такое активное лазерное «приготовление» среды (накачка) меняет картину взаимодействия зондирующего (пробного) излучения со средой.

Активная лазерная спектроскопия основана на эффекте нелинейного взаимодействия интенсивного лазерного излучения и оптической среды. Мощное излучение накачки нарушает термодинамическое равновесие в среде, наводит корреляции между образующими ее частицами, возбуждает определенные внутренние движения в них и т.п., а более слабое зондирующее излучение выявляет наведенные возмущения и кинетику их затухания.

Методы активной лазерной спектроскопии отличаются типом исследуемого резонанса, характером оптического отклика среды, а также способом зондирования и измеряемым параметром (интенсивность, фаза, поляризация). Активная лазерная спектроскопия поглощения исследует оптический резонанс среды, проявляющийся в одно- или многофотонном поглощении света; активная лазерная спектроскопия рассеяния – резонанс, проявляющийся в рассеянии света (комбинационном, рэлеевском, Мандельштама-Бриллюэна, гиперкомбинационном, гиперрэлеевском и т.п.). Оптический отклик среды на воздействие волн накачки и зондирующего излучения может быть когерентным (связанным с наведенной нелинейной оптической поляризацией среды) или некогерентным (связанным с оптически-индуцированным возмущением населенностей уровней энергии), соответственно различают когерентную и некогерентную активную лазерную спектроскопию.

Активная лазерная спектроскопия называется стационарной или нестационарной в зависимости от того, исследуется установившийся (стационарный) или неустановившийся (переходный, нестационарный) оптический отклик среды. В последнем случае для возбуждения и зондирования среды используются короткие лазерные импульсы, длительность которых меньше характерных времен установления и релаксации исследуемых возбужденных состояний среды.

С помощью зондирующего излучения можно изучать модуляцию оптических характеристик среды (модуляционный вариант активной лазерной спектроскопии), вызываемую излучением накачки; кроме того, благодаря возмущению среды накачкой могут появляться новые спектральные или пространственные компоненты зондирующего излучения, на их исследовании основан генерационный вариант активной лазерной спектроскопии. Различные способы возбуждения и зондирования, применяемые в активной лазерной спектроскопии, приведены на рис. на примере двухуровневой системы.

Одним из методов активной лазерной спектроскопии является когерентная спектроскопия комбинационного рассеяния света. С помощью активной лазерной спектроскопии удается решать задачи, недоступные другим методам спектроскопии поглощения или рассеяния света, значительно увеличить информативность оптической спектроскопии, повысить отношение сигнал/шум на выходе традиционных спектрометров, улучшить их спектральное, пространственное и временное разрешение.

## 2. ****Виды лазеров и их применение****

По режиму работы лазеры можно разделить на **импульсные и непрерывного** **действия**. По виду активной среды лазеры делятся на **газовые, жидкостные**, **полупроводниковые и твердотельные**. По способу накачки: лазеры с оптической накачкой, газоразрядные лазеры, химические лазеры, ижекционные, лазеры и с электронной накачкой.

Для всех лазеров характерны следующие особенности излучения:

1) большая временная и пространственная когерентность. Время когерентности τ составляет 10-3с, что соответствует длине когерентности

;



2) строгая монохроматичность: ;



3) большая плотность потока энергии;

4) очень малое угловое расхождение в пучке (от 5 · 10-4 радиан до 4 · 10-2радиан).

Коэффициент полезного действия лазеров изменяется от 0,01% (для гелий-неонового лазера) до 75% (для лазера на стекле с неодимом).

Мощность непрерывного излучения лазеров изменяется от 10-3Вт (гелий-неоновый лазер) до 105Вт (газодинамический лазер на CO2). Мощность импульсного излучения изменяется от 10 Вт (полупроводниковые лазеры) до 1013Вт (лазеры на стекле с неодимом).

Особенности лазерного излучения находят самое разнообразное применение. Способность лазера концентрировать световую энергию в пространстве, времени и узком спектральном интервале может быть использована двояко:

1) **нерезонансное воздействие** мощных световых потоков на вещество в непрерывном и импульсном режимах (лазерная обработка материалов), использование мощных лазеров для решения проблемы термоядерного синтеза;

2) **резонансное воздействие** на атомы, молекулы и молекулярные комплексы, вызывающие процессы фотодиссоциации, фотоионизации, фотохимические реакции.

Нерезонансное, тепловое воздействие лазерного излучения, используемое в **лазерной технологии** обработки материалов, упрощает операцию получения отверстий в твердых, хрупких, тугоплавких материалах. Например, лазерная технология эффективна при изготовлении алмазных фильер – рабочего инструмента машин для волочения проволоки: через отверстие в фильере протягивается обрабатываемый материал. Лазерная технология используется для резки материала, нанесения рисунка на его поверхность, образование нужного микрорельефа на ней. Лазерная сварка позволяет соединить металлы и сплавы, не свариваемые обычным способом.

В частности, в медицине (хирургии) лазерный луч в ряде случаев с успехом используется в качестве хирургического скальпеля. В офтальмологии лазерным лучом прикрепляют отслоившуюся сетчатку глаза. Отметим, что в медицине используют и резонансное воздействие лазерного луча на ткани организма, в частности, маломощное излучение гелий-неонового лазера. Механизмы такого воздействия пока в деталях не изучены, предполагается, что его необычно высокая эффективность при очень малой мощности излучения (десятки милливатт) объясняется цепными фотохимическими реакциями, возникающими под воздействием лазерного излучения.

Применение лазеров в **спектроскопии** резко повысило возможность традиционных методов, кроме того, позволило создать методы, основанные на принципиально новых физических принципах. Чувствительность спектроскопических методов доведена до предельного уровня, ограниченного регистрацией единичных атомов и молекул. Методы лазерной спектроскопии используются в **лазерной химии**, лазерном разделении изотопов.

Лазеры широко применяют в **измерительной технике**. Например, лазерные интерферометры на гелий-неоновых лазерах позволяют с большой точностью производить юстировочные и нивелировочные работы. Широко используются лазерные светодальномеры и даже лазерные рулетки на портативных полупроводниковых лазерах.

Применения лазеров столь обширны, что здесь невозможно даже их простое перечисление, кроме того, область применения лазеров постоянно расширяется.

С появлением лазеров связано рождение таких новых разделов физики как нелинейная оптика и голография.

**Нелинейная оптика** исследует распространение мощных световых пучков в твердых телах, жидкостях и газах и их взаимодействия с веществом. Напряженности электрического поля в мощных лазерных пучках сравнимы или даже превышают внутриатомные поля. Это приводит к возникновению новых оптических эффектов и существенно меняет характер уже известных явлений. В частности, в 1969 г. была обнаружена ***самофокусировка*** света: мощный световой пучок, распространяясь в среде, не испытывает дифракционной расходимости, а, напротив, самопроизвольно сжимается.

**Голография** (от греческого holos – весь, полный, grapho – пишу) – способ записи и восстановления волнового поля, основанный на регистрации интерференционной картины, которая образована волной, отраженной предметом, освещаемым источником света (***предметная волна***), и когерентной с ней волной, идущей непосредственно от источника света (опорная волна). Зарегистрированная интерференционная картина называется **голограммой**.

Голограмма, освещенная опорной волной, создает такое же амплитудно-фазовое пространственное распределение волнового поля, которое создавала при записи предметная волна. Таким образом, голограмма, за счет дифракции опорной волны на записанной в ней интерференционной картине, преобразует опорную волну в копию предметной.

Основы голографии были заложены в 1948 году английским физиком Д. Габором, венгром по происхождению. Экспериментальное воплощение и дальнейшая разработка этого способа стали возможными лишь после появления источников света высокой степени когерентности – лазеров.

Схемы записи и воспроизведения голографического изображения показаны на двух рисунках 1 а, б.

**3. Современное оборудование**

**Лазерно-искровой экспресс-анализатор**

***Области применения***

Пищевая промышленность, а также экология и охрана окружающей среды, санитария и гигиена, геологоразведка, металлургия, обогатительное производство, контроль строительных материалов, органических объектов, эмиссионная спектроскопия.

**Принцип действия прибора**

Бесконтактный автоматизированный лазерно-искровой экспресс-анализатор элементного состава объектов природной среды представляет собой уникальный комплекс, созданный для оперативного определения и исследования качественного и количественного элементного состава твердых и жидких образцов и проб с высокой чувствительностью. Специально разработанное, оригинальное программное обеспечение, позволяет определять элементный состав образцов автоматически, в режиме реального времени. Благодаря воздействию сфокусированного лазерного излучения на исследуемую поверхность, возникает лазерная искра оптического пробоя. Образующаяся плазма содержит пары вещества данного образца. Анализ свечения лазерной искры с помощью полихроматора, многоэлементного фотодетектора и блока согласования с IBM PC, позволяет выделить спектральные линии паров элементов, содержащихся в образце. Идентификация спектральных линий осуществляется в автоматическом режиме с помощью специального программного обеспечения, содержащего банк данных эмиссионных спектральных линий до 90 химических элементов таблицы Менделеева.

**Состав ЛИЭС**

Портативный полихроматор с многоэлементным фотодетектором блок согласования фотодетектора с ibm pc твердотельный малогабаритный импульсный лазер

блок питания компьютер типа ibm pc

Технические характеристики

Диапазон анализируемых длин волн, нм 200 – 800

Разрешение по спектру, нм 0,02 – 0,03

Предельная чувствительность на содержание химических элементов в образце, например, в почвенной матрице, %, мг/кг 10–4 – 10–5, (0,1 – 1,0)

Количество определяемых элементов 90

Время количественного анализа, мин 1 – 3

Количество вещества, необходимое для анализа, мг 5 – 10

Напряжение сети питания, В 220

Габаритные размеры, мм 800\*450\*600

Вес не более, кг 45

**4. Применение лазерной спектроскопии в анализе объектов окружающей среды**

**Применение метода лазерной искровой спектроскопии в экологических исследованиях.**

Проблема загрязнения морей приобретает все более глобальный характер. Прогрессирующее загрязнение морской воды связано со стоками промышленных и бытовых отходов, результатами производственной деятельности человека. Последствия загрязнения сказываются на всех сторонах жизнедеятельности океана. Хорошо известно токсичное воздействие хлорорганических соединений, нефтепродуктов, соединений ртути, свинца, кадмия и мышьяка. Значительно меньше уделяется внимание основным биогенным элементам, которые также могут быть загрязнителями, так как поступают в морскую воду в результате производственной деятельности в избыточных количествах. Поскольку для нормальной жизнедеятельности фитопланктона необходимо поддержание биогенных элементов на определенном уровне происходит накопление им последних [1,2]. Увеличение содержания упомянутых компонент в морской воде может привести к изменению видового состава всей экосистемы, так как они включаются в биотический круговорот и накапливаются в различных звеньях пищевой цепи морей.

В связи с этим необходимо проведение мониторинга качества морской воды и планктонного сообщества вязаного с изучением изменения их элементного состава, что требует поступление информации в режиме реального времени, так как визуализация загрязнение наступает при концентрациях значительно превышающих предельно допустимые нормы. Это возможно при наличии методов позволяющих определять элементный состав экспрессно и дистанционно. Таким является метод лазерной искровой спектроскопии (ЛИС, именуемый в англоязычной литературе как laser induced breakdown spectroscopy LIBS), представляющий собой разновидность атомного эмиссионного спектрального анализа. Возбуждение эмиссионного спектра исследуемого вещества в этом случае осуществляется за счет энергии короткого остросфокусированного лазерного импульса. Принципы калибровки традиционны для методик эмиссионного спектрального анализа [3]. К преимуществам ЛИС следует отнести оперативность, отсутствие непосредственного контакта с анализируемым веществом и предварительной подготовки проб для анализа, проведение анализа вне зависимости от фазового состояния исследуемого вещества, отсутствие непосредственного контакта с анализируемым веществом, что дает возможность использовать ЛИС для дистанционного анализа и получения информации в режиме реального времени.

Лазерная искровая спектроскопия твердых тел к настоящему времени считается хорошо разработанным и описанным в литературе методом [4]. Уже первые работы по применению ЛИС для определения элементного состава морской воды показали перспективность этого данного метода [5–7]. Однако в этих и более поздних работах [8,9] использовались стационарные, лабораторные установки.

В данной работе приводятся результаты использования ЛИС для определения элементного состава морской воды, фитопланктона и донных отложений во время экспедиций, проводимых на парусном учебном судне (ПУС) «Надежда» в 2000–2002 гг.

Поскольку стандартной аппаратуры для ЛИС практически нет, то был создан мобильный судовой аналитический комплекс. Небольшие габариты и вес позволяют размещать его на письменном столе в помещениях ПУС. Вес комплекса с управляющей ЭВМ и системой охлаждения не превышает 50 кг. Принципиальная схема приведена на рисунке 1.

Для возбуждения плазменного факела на поверхности исследуемых веществ использовался Nd: YAG лазер с одним каскадом усиления. Параметры лазера и системы регистрации приведены в таблице 1. Применение в качестве пассивного модулятора добротности кристалла с центрами окраски позволило получать цуг наносекундных импульсов.

Таблица 1. Основные параметры ЛИС спектрометра.

|  |  |
| --- | --- |
| Лазер: | Nd:YAG, модулированной добротности |
| Длина волны  длительность импульса  одиночного модулированной добротности  всей гребенки по основанию | 1,064 мкм,  20 нс  150  200 мкс |
| Энергия импульса (в гребенке) | до 600 мДж |
| Регистрационная система: | |
| Полихроматор | На базе малогабаритного МСД 1 |
| Дифракционные решетки | 1200 штрихов/мм |
| Фоторегистратор эмиссионных спектров | Фотодиодная линейка, 2100 элементов, |
| ФЭУ-79, АЦП-Ла-н10М6 | |
| Частота дискретизации АЦП | Не хуже100 Мгц |
| Фокусирующая линза, диаметр, фокус | Стекло, 50 мм, 75 мм |

Использование методики возбуждения эмиссионного спектра исследуемых объектов лазерным импульсом сложной формы в сочетании с пространственной селекцией излучения [13] позволило получить пределы определения (ПО) ряда элементов сравнимые с данными полученными в случае использования ССD камер с временной селекцией излучения [9]. Примеры ПО приведены в таблице 2. Там же даны аналитические линии, по которым осуществлялись элементоопределения.

Таблица 2. Аналитические линии и пределы обнаружения методом ЛИС

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Элемент | Длина волны, нм | Минимальная обнаружимая концентрация, г/л | Литературные данные, г/л  [9] |
| Na | 588.9 | 0.0011 | 0.0005 |
| Ca | 393.4 | 0.0009 | 0.0003 |
| Mg | 285.2 | 0.0007 | 0.001 |
| Ba | 455.4 | 0.0062 | - |
| Cu | 324.7 | 0.009 | 0.007 |
| Fe | 373.4 | 0.04 | 0.03 |
| Al | 396.1 | 0.05 | 0.01 |
| Zn | 334.5 | 0.6 | 0.12 |

Результаты определения элементного состава отобранных проб показали, что в отдалении от мест добычи нефти элементный состав морской воды и фитопланктона согласуется с литературными данными. При приближении к буровым установкам в пробах наблюдается повышенное содержание бария и фосфора. Так содержание бария в морской воде изменялось от 11 (ст. 1) до 14г/л (ст. 4), что значительно превышает содержание данного элемента приводимое для данных мест в литературе. В фитопланктоне содержание бария 12г/кг, фосфора 14г/кг и значительно превышает содержание анализируемых элементов в районах отдаленных от буровых [14]. Пробы грунта удалось получить только на расстоянии 2,5 морских мили от буровых установок. Концентрация бария и фосфора в донных осадках составила 16 и 11г/кг, соответственно. На станциях отдаленных от мест добычи нефти содержание бария и фосфора морской воде и фитопланктоне, донных осадках приходит в соответствие с литературными данными[15]. Повышенные содержание бария и фосфора в исследованных объектах, вероятно, связаны со сливом бурового раствора в море (что неоднократно наблюдалось во время проведения измерений).

Еще одна возможность применения ЛИС для оценок экологической ситуации основывается на полученных корреляциях между изменением интенсивности аналитической линии натрия, используемой для определения содержания натрия в морской воде, и соленостью, определенной по стандартной методике. Интересно, что при этом не обязательно знание абсолютных значений концентрации и солености, а лишь необходим вид кривой, то есть угол наклона и коэффициент корреляции. Аналогичные зависимости получены между содержанием магния и кремния в морской воде и содержанием фитопланктон. Поскольку эти элементы характерны для фитопланктона Охотского моря, представленного в основном диатомовыми водорослями, то прослеживается возможность оценки изменения содержания фитопланктона по изменению интенсивности эмиссионных линий магния либо кремния. Приведенные примеры указывают на возможность использования ЛИС в качестве «тестера» при контроле над изменением параметров среды.

Резюмируя, можно сказать, что использование метода лазерной искровой спектроскопии с использованием разработанной и созданной установки позволяет производить контроль над содержанием загрязняющих элементов в морской воде, фитопланктоне и донных осадках. Основным преимуществом является возможность контроля в реальном времени и в натурных условиях. Следует отметить, что процесс определения элементов автоматизирован до уровня выдачи протокола. Относительное среднее квадратичное отклонение определений находится на уровне 8–15%. Погрешность, возникающая за счет аппаратуры, не превышает 5%.

**Литература**

1. И.Р. Шен. Нелинейная оптика. М.: Наука, 1989.

2. В. Демтредер. Лазерная спектроскопия. М.: Наука 1985.

3. В.С. Летохов, В.П. Чеботаев. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. М.: Наука, 1975.

4. Нелинейная спектроскопия. Под ред. Н. Бломбергена. М.: Мир. 1979.

5, С.А. Ахманов, Н.И. Коротеев. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука. 1981.

6. Дж. Ниблер, Г. Найтен. Спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света. В сб. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. Под ред. А. Вебера. М.: Мир, 1982.

7. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния в кристаллах и газах. Труды ИОФАН, т. 2, 1986 г.

8. Ю.Н. Поливанов. Комбинационное рассеяние света на поляритонах. Успехи физ. наук, 1978 г., т. 126, вып. 2. с. 185.

9. Ю.Н. Поливанов. Нелинейно-оптическое рассеяние света с участием фононных поляритонов. Труды ИОФРАН, т. 43, с. 3, 1993.

ЛИТЕРАТУРА

1. 1. Океанографическая энциклопедия. // Под ред. З.И. Мироненко и др., Гидрометеоиздат, 1974 г., 631 с.
2. 2. И.А. Киселев, Планктон морей и континентальных водоемов // т. 2, Наука, 1980 г., 440 с.
3. 3. Л.Т. Сухов. Лазерный спектральный анализ. // Новосибирск, «Наука», 1990, 139 с.
4. 4. D.A. Rusak, B.C. Castle, B.W. Smith, J.D. Winefordner Recent trends and the future of laser – induced plasma spectroscopy. // Trends in analytical chemistry. v. 17. n. 8+9. 1998. p. 453–461.
5. 5. Букин О.А., Павлов А.Н., Сушилов Н.В. Использование спектроскопии лазерной искры для анализа элементного состава водных сред. // ЖПС. – 1990. – T.5 2.– №5. - C.736–738.
6. 6. Прохоров А.М., Власов Д.В., Ципенюк Д.Ю. и др. Исследование возможности дистанционного определения содержания железа в морской воде по эмиссионному спектру лазерного пробоя. // ЖПС. 1991. - T. 55.– №2. - C. 313–314.
7. 7. О.А. Букин, Ю.А. Зинин, Э.А. Свириденков и др. Определение макросостава морской воды методом лазерной искровой спектроскопии. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5, №11. С. 1213–1216.

12. О.А. Букин, А.А. Ильин, С.С. Голик и др. Динамические характеристики спектров плазмы, генерируемой на поверхности твердых и жидких мишеней при воздействии лазерным импульсом сложной формы. // ЖПС. – 2003. – T. 70.– №4. - C. 531–535.

1. 13. О.А. Букин, А.А. Ильин, С.С. Голик и др. Использование многоимпульсного возбуждения лазерной плазмы для исследования элементного состава конденсированных сред. // Оптика атмосферы и океана. – 2003. - T. 16. – №1.
2. 14. Патин С.А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность мирового океана // Москва. Пищевая промышленность. -1997.-304 с.
3. 15. Астахов А.С., Поляков Д.М., Слинко Е.Н. и др. Распределение металлов в донных осадках Японского моря (на примере профиля Владивосток Ниигата) // Тематический выпуск ДВНИГМИ №3. – Владивосток. – Дальнаука. – 2000. - С. 150–165.