

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 551.46.07

О.А. Букин, А.В. Алексеев, А.А. Ильин, С.С. Голик, В.И. Царев, Н.С. Бодин

**Использование лазерной искровой спектроскопии с многоимпульсным возбуждением плазмы для мониторинга качества морской воды и состояния фитопланктона**

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева,  
Дальневосточный государственный университет, г. Владивосток*

Поступила в редакцию 14.10.2002 г.

Дан обзор существующих методов лазерной искровой спектроскопии (ЛИС), используемых для анализа элементного состава твердых тел и жидкостей. Описывается использование лазерного импульса сложной временной формы для повышения контраста эмиссионных линий при использовании метода ЛИС, а также приводятся результаты исследования динамики сплошного и эмиссионного спектров лазерной плазмы на примере твердой алюминиевой мишени и раствора бария. Определены уровни минимально обнаруживаемых концентраций для ряда элементов, находящихся в растворах. Применена методика многоимпульсного возбуждения для измерения концентрации элементного состава морской воды и фитопланктона. Описано использование судового варианта спектрометра ЛИС для проведения мониторинга загрязнения воды, даны оценки фактора накопления загрязнителей клетками фитопланктона.

**Введение**

В настоящее время метод лазерной искровой спектроскопии (ЛИС), именуемый в англоязычной литературе как laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), широко используется в задачах исследования элементного состава конденсированных сред. Несмотря на то что чувствительность метода не достаточна для обнаружения следовых концентраций элементов, метод ЛИС обладает большими преимуществами перед другими методами, которые обеспечивают низкие пороги детектирования элементов. К ним надо отнести, прежде всего, оперативность метода, отсутствие необходимости предварительной подготовки проб для анализа, возможность одновременной регистрации большого числа элементов в пробе, проведение анализа вне зависимости от фазового состояния исследуемого вещества, отсутствие непосредственного контакта с анализируемым веществом. Последнее делает возможным использование методики ЛИС для дистанционного анализа [1].

Лазерная искровая спектроскопия твердых тел возникла в 60-х гг. прошлого столетия и к настоящему времени считается хорошо разработанным методом. Наиболее полный обзор работ по использованию метода ЛИС (LIBS) для анализа твердых тел можно найти в работе [2].

Необходимо отметить, что и в настоящее время вызывает повышенный интерес исследование механизмов возбуждения лазерного пробоя на поверхности твердых тел для увеличения аналитического сигнала и понижения предела обнаружения метода. Одно из основных направлений таких исследований – повышение контраста эмиссионных линий регистрируемых эле-

ментов на фоне сплошного спектра излучения лазерной плазмы. Для этого разрабатываются специальные методы регистрации, основанные на пространственной и временной селекции излучения сплошного и эмиссионного спектров лазерной плазмы [3–8], а также методы возбуждения плазменного факела на поверхности исследуемой мишени с использованием двух лазерных импульсов или возбуждения плазменного факела одиночными ультракороткими импульсами пико- и фемтосекундной длительности [9–13].

Однако уже достигнутые пределы обнаружения позволяют использовать ЛИС (кроме традиционных областей, связанных с необходимостью определения состава твердых тел), например, в медицинских исследованиях [14] или для определения элементного состава красок, которые использовались при написании картин [15].

В первых работах по исследованию спектрального состава лазерной искры в жидкости (см., например, [2, 9]) было показано, что методика ЛИС вполне может быть применена к задачам определения элементного состава, несмотря на то что механизмы развития плазменного факела на поверхности жидкости отличаются от таковых при возбуждении плазменного факела на поверхности твердых тел [16].

К настоящему времени можно выделить несколько схем реализации метода ЛИС в жидкости – это возбуждение лазерного пробоя в объеме жидкости, в каплях и жидких струях, например [17, 18]. Но наиболее распространенными схемами анализа жидких сред являются схемы с возбуждением плазменного факела на поверхности жидкости, например [19–21].

Исследования динамики и пространственного распределения эмиссионного спектра плазменного

факела, генерируемого на поверхности жидкости, показали, что, как и для случая твердого тела, линейчатый спектр элементов начинает формироваться с некоторой задержкой относительно сплошного спектра и интенсивность непрерывного фона уменьшается с увеличением высоты расположения исследуемого объема лазерной плазмы над поверхностью жидкости [22]. Это позволяет применить методы временной и пространственной селекции линейчатого спектра исследуемых элементов для увеличения контраста регистрируемых линий на фоне сплошного спектра.

Так же как и в случае анализа твердых тел (для повышения контраста эмиссионных линий на фоне непрерывного спектра), в жидкости можно использовать двухимпульсное возбуждение. В работе [9] нами была использована двухимпульсная методика возбуждения. Первый импульс свободной генерации фокусировался на поверхность жидкости, затем с некоторой задержкой подавался второй импульс модулированной добротности, который вызывал оптический пробой. Мы имеем возможность сравнить величины усиления контраста линий только с результатами, полученными для твердого тела: нами было получено четырехкратное увеличение контраста, что близко к значениям, приведенным в работе [12].

В настоящей статье рассмотрены возможности еще одного метода, предложенного нами для увеличения аналитического сигнала ЛИС. Это метод многоимпульсного возбуждения лазерной плазмы с использованием пространственной селекции линий эмиссионного спектра. Сущность метода состоит в том, что возбуждение оптического пробоя на поверхности исследуемой жидкости проводится лазерными импульсами со сложной временной формой. Лазерный импульс представляет собой последовательность импульсов модулированной добротности, высвечиваемых на фоне свободной генерации. Это позволяет реализовать методику увеличения контраста, описанную в работе [9], а также проводить накопление сигнала по всем импульсам гребенки.

## Пространственно-временные параметры лазерной плазмы при многоимпульсном возбуждении

Схема экспериментальной установки для исследования параметров плазмы, возбуждаемой на поверхности твердых тел и жидкости лазерным импульсом сложной формы, приведена на рис. 1. Для возбуждения плазменного факела на поверхности исследуемых веществ использовался Nd:YAG-лазер с одним каскадом усиления. Параметры лазера и системы регистрации приведены ниже.

Длина волны излучения, мкм.....	1,064
Длительность одиночного импульса (по полувысоте), нс.....	порядка 20
Энергия в импульсе (одного гигантского импульса в гребенке), мДж.....	до 100

Суммарная энергия (в многоимпульсном режиме), мДж.....	до 600
Средний временной интервал между импульсами в пуле, мкс.....	более 10
Число импульсов в пуле.....	до 8
Длительность фонового импульса свободной генерации (по основанию), мкс.....	до 300

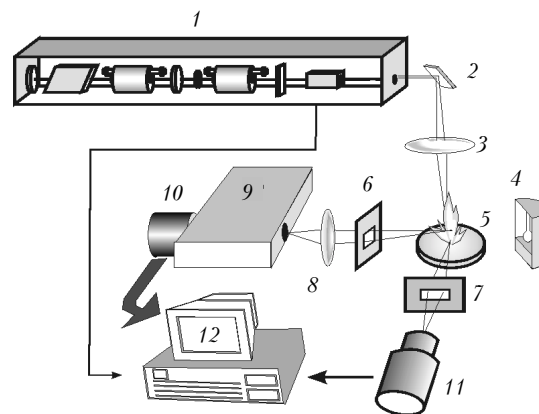


Рис. 1. Схема установки: 1 - Nd:YAG-лазер с усилителем; 2 - поворотное зеркало; 3 - фокусирующая линза; 4 - ртутная лампа; 5 - мишень; 6, 7 - диафрагмы; 8 - линза; 9 - двойной монохроматор; 10, 11 - ФЭУ; 12 - АЦП в стандарте IBM PC

Фотоумножители 10, 11 и быстродействующее АЦП в стандарте IBM PC 12 (с временным разрешением не менее 10 нс) использовались для исследования временной структуры эмиссионного и сплошного спектров соответственно. Фокусирующая линза 3 перемещалась в вертикальном направлении вместе с мишенью 5, что обеспечивало измерение спектрального состава плазменного факела и динамики сплошного и эмиссионного спектров на различной высоте от ее поверхности. Использование в качестве пассивного модулятора добротности лазера кристалла с центрами окраски позволило получать цуг наносекундных импульсов (при превышении пороговых значений уровня накачки). При значительном превышении уровня накачки над порогом можно получить до восьми импульсов модулированной добротности на фоне импульса свободной генерации. При фокусном расстоянии линзы 3, равном 7,5 см, значение суммарной плотности мощности лазерного излучения на поверхности мишени составляло примерно  $3 \cdot 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>.

Ниже приводятся лишь основные особенности, которые были отмечены при сравнении поведения сплошного и эмиссионного спектров плазмы, генерируемой лазерным импульсом сложной формы на поверхности твердого тела и жидкости. В качестве твердой мишени использовалась алюминиевая подложка, при этом общие черты динамики эмиссионных линий исследовались на линии AlI 396,1 нм, а для жидкости возбуждение плазмы проводилось в растворе бария, исследовалась эмиссионная линия BaI 455,4 нм. Необходимо отметить, что рассмотрение других эмиссионных линий, особенно ионов, может

существенно изменить картину, однако для приложения многоимпульсного возбуждения к ЛИС в целях анализа атомарного состава вполне достаточно проведенного рассмотрения.

На рис. 2,а приведены временные зависимости интенсивности лазерного излучения (кривая 1), интенсивности сплошного спектра от АП (кривая 2), интенсивности линии АП – 396,1 нм (кривая 3) и интенсивности линии ВаI – 455,4 нм, находящегося в растворе (кривая 4). Рис. 2 иллюстрирует характерные отличия светимости плазмы, генерируемой лазерным импульсом сложной формы на поверхности твердой и жидкой мишени (регистрация лазерного импульса осуществлялась с использованием лавинного фотодиода, поэтому фон свободной генерации на кривой 1 отсутствует). Так, в эмиссионных спектрах АП наблюдается дополнительный пик светимости (а в некоторых случаях и два) после окончания пробоя, вызванного гигантскими импульсами в гребенке, для жидкости появление подобных пиков на линии ВаI не зарегистрировано.

На рис. 2,а дополнительные пики обозначены стрелками, они появляются только после второго импульса в гребенке. Возможное объяснение такого поведения было получено при рассмотрении  $r-t$ -диаграмм движения плазменных фронтов, возникающих после каждого импульса в гребенке. Исследование зависимости времени прихода светящегося плазменного фронта  $t$  от высоты регистрации над поверхностью  $r$  показало следующее:

1. Использование нескольких гигантских импульсов на фоне свободной генерации приводит к тому, что возникают два очага пробоя, один непосредственно на поверхности мишени и второй над мишенью. Это характерно для вторых и последующих импульсов в гребенке. Пробой над поверхностью

возникает в плотных парах мишени, которые появляются после пробоя, вызванного первым импульсом, и в результате испарения материала мишени импульсом свободной генерации.

2. Распространение светящегося плазменного фронта, вызванного пробоем основными гигантскими импульсами в гребенке, носит светодетонационный характер ( $r-t$ -диаграмма имеет вид  $r \approx t^{0,6}$  [23]), и обе волны (их источниками являются зоны пробоя на поверхности мишени и над ней) распространяются навстречу друг другу.

3. Зона взаимодействия светодетонационных волн является источником вторичного излучения плазмы.

В экспериментах с жидкими мишенями было затруднительно построить  $r-t$ -диаграммы, так как наблюдалось, случайным образом, выпадение основных импульсов в цуге, обусловленное экранировкой поверхности в результате появления множественных зон пробоя над поверхностью жидкости. Тем не менее при таком способе возбуждения контраст эмиссионных линий Ва возрастает примерно на порядок по сравнению с одноимпульсным возбуждением.

На рис. 2,б приведены развертки импульсов (вторые импульсы в гребенке) в увеличенном масштабе. Из рис. 2,б видно, что высвечивание эмиссионных линий, как для твердого тела (кривая 2), так и для жидкости (кривая 3), начинается позже начала высвечивания сплошного спектра (кривая 1). Однако если для линии Ва задержка имеет величину порядка 40 нс, то для линии Al она может достигать 100 нс. Перечисленные особенности, возникающие при многоимпульсном возбуждении, возможно использовать для повышения контраста эмиссионных линий исследуемых элементов на фоне сплошного спектра излучения лазерной плазмы.

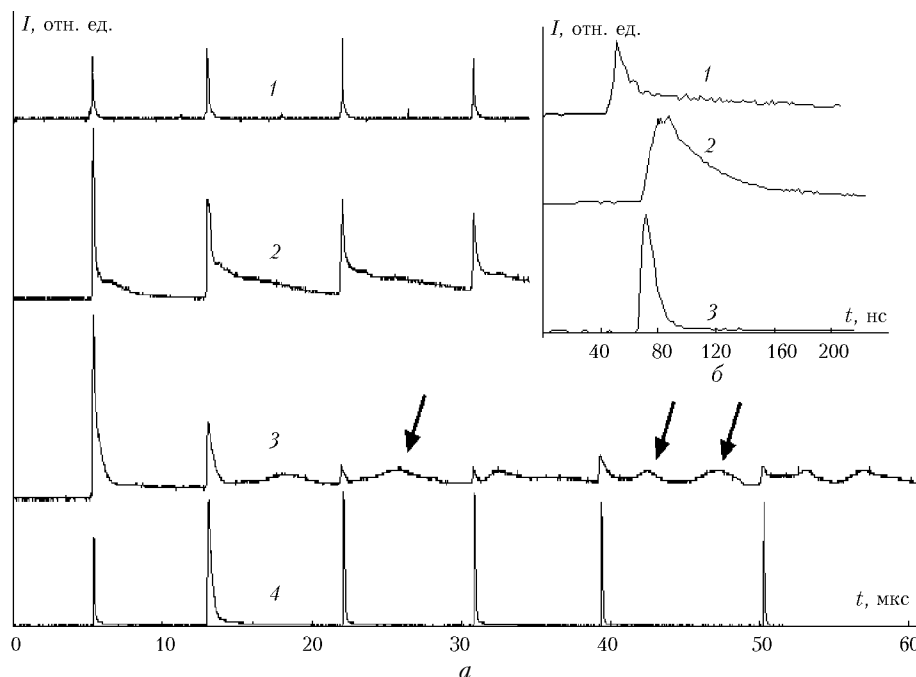


Рис. 2. Временные развертки лазерного импульса, сплошного и эмиссионного спектров излучения плазмы

## Использование многоимпульсного возбуждения для измерения концентрации элементов в жидкости и фитопланктоне

Приведем результаты использования многоимпульсного режима возбуждения лазерной плазмы для задач измерения элементного состава жидких сред и фитопланктона методом ЛИС. Выше обсуждались преимущества метода ЛИС по сравнению с другими методами исследования элементного состава жидких сред, они позволяют использовать данный метод для проведения мониторинга качества морской воды и состояния фитопланктонного сообщества.

Методы мониторинга планктонного сообщества активно развиваются в настоящее время. К основным параметрам, которые необходимо измерить, для того чтобы осуществлять оценку состояния планктонного сообщества, исследовать последствия влияния различных процессов (природного и антропогенного происхождения) на планктонное сообщество, проводить моделирование поведения планктона и делать прогноз его развития, необходимо отнести, прежде всего, его концентрацию, состояние его фотосинтетического аппарата, соотношение химических элементов, входящих в клетки фитопланктона. Вопрос измерения концентрации фитопланктона (хлорофилла А) решается с использованием как методов лазерного зондирования, так и спутниковых пассивных методов [24, 25].

К настоящему времени разработаны оптические методы, позволяющие измерять скорости электронного транспорта в реакциях фотосинтеза, а также соотношение дополнительных пигментов, а это, в свою очередь, позволяет оценивать активность клетки фитопланктона и исследовать влияние различных внешних факторов, включая процессы загрязнения морских акваторий, на фитопланктон. В этих методах используются различные процессы взаимодействия света с фитопланктоном: явление замедленной флуоресценции хлорофилла А, лазерная индуцированная флуоресценция (ЛИФ) основных и дополнительных пигментов [26, 27]. Но одним из наиболее важных показателей процессов метаболизма, протекающих в клетках фитопланктона, является химический состав элементов, входящих в клетки. С одной стороны, он демонстрирует, насколько оптимальными являются условия, в которых развивается фитопланктон, а с другой – может являться индикатором загрязнения, поскольку в процессе жизнедеятельности в клетках происходит процесс накопления элементов.

Оценка пределов обнаружения ЛИС для различных элементов в жидкости с использованием многоимпульсного возбуждения была проведена на калибровочных растворах исследуемых элементов. Примеры калибровочных измерений для Ва (455,4 нм) и Mg (285,2 нм) приведены на рис. 3. В логарифмическом масштабе на рис. 3 по вертикальной оси отложены интенсивности измеряемых эмиссионных линий, по горизонтальной – концентрации элементов в раство-

рах. Внизу справа на рис. 3 приведены значения коэффициентов достоверности аппроксимации и уравнения регрессионных прямых. На некоторых точках указаны абсолютные значения концентраций элементов в растворах.

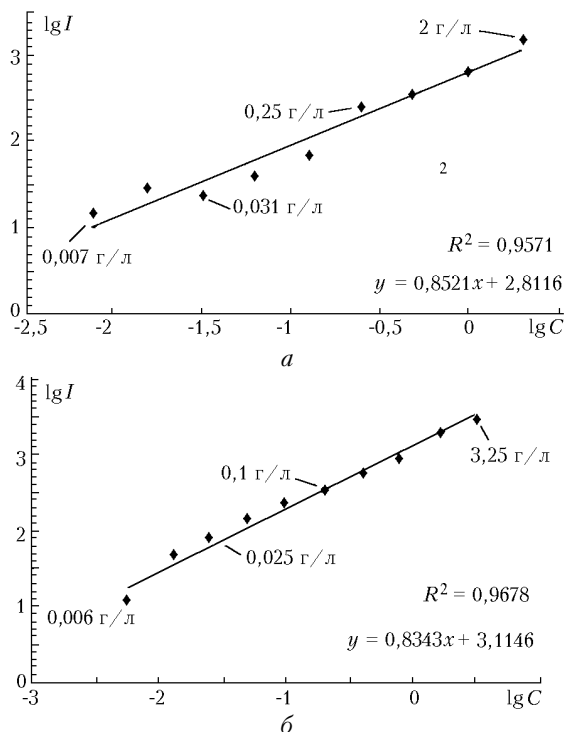


Рис. 3. Примеры калибровочных измерений для ВаI (а) и MgI (б)

Результаты проведения калибровок многоимпульсного метода ЛИС и сравнения его с одноимпульсным возбуждением приведены в таблице.

Элемент	Длина волны, нм	Концентрация, г/л			
		Данная работа	[28]	Морская вода	Фитопланктон [29]
Na	588,9	0,0011	0,0005	10,674	–
Ca	393,4	0,0009	0,0003	0,408	–
Mg	285,2	0,0007	0,001	1,284	–
Va	455,4	0,0062	–	$18 \cdot 10^{-6}$	0,06
Cu	324,7	0,09	0,007	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,06
Fe	373,4	0,04	0,03	$5 \cdot 10^{-6}$	1,4
Al	396,1	0,5	0,01	$1 \cdot 10^{-6}$	0,12
Zn	334,5	0,6	0,12	$5 \cdot 10^{-6}$	0,85

В первой колонке приведены исследуемые элементы, во второй колонке – длины волн, на которых проводилась регистрация, в третьей колонке – пределы обнаружения каждого из элементов, полученные по калибровочным измерениям. В четвертой колонке приведены значения пределов обнаружения, полученные в работе [28] на модельных растворах. Пределы обнаружения  $\rho$  были рассчитаны по формуле [28]:

$$\rho = 2\sigma^{1/2}/S,$$

где  $S$  – наклон калибровочной линии;  $\sigma$  – дисперсия.

Из таблицы видно, что в случае использования многоимпульсного возбуждения без временной селекции

сплошного и эмиссионного спектров мы получаем для Na, Ca и железа соизмеримые с приведенными в работе [28] значения пределов обнаружения, где использовалась методика временной селекции сигнала на многоканальном регистраторе с оптическим усилителем яркости. А для Mg предел обнаружения ЛИС, с использованием многоимпульсной методики и пространственной селекции, имеет меньшее значение. Для Cu, Al и Zn значения минимально обнаруживаемых концентраций, полученные нами, превышают величины, полученные в работе [28]. Наиболее вероятное объяснение такого расхождения следует искать в том, что в [28] используется вторая гармоника излучения Nd:YAG-лазера 532 нм, которая более подходит для эффективного возбуждения эмиссионных линий этих элементов.

Сравнение полученных минимально обнаруживаемых концентраций элементов с концентрациями некоторых элементов макро- и микросостава морской воды и концентрациями элементов фитопланктона [29], приведенными в последнем столбце таблицы, позволяет сделать вывод о том, что методика ЛИС, использующая многоимпульсное возбуждение, может успешно применяться для исследования концентраций

элементов, входящих в макросостав морской воды, а также загрязнителей, присутствующих в морской воде на уровне этих концентраций. Методика многоимпульсного возбуждения может обеспечить необходимые уровни минимально обнаруживаемых концентраций, даже когда не используется временная селекция сплошного и эмиссионного спектров. Практически все основные элементы, входящие в состав фитопланктона, могут быть измерены с использованием многоимпульсного возбуждения.

Нами был разработан судовой вариант ЛИС-спектрометра, который позволил проводить мониторинг элементного состава морской воды и фитопланктона на уровне приведенных в таблице концентраций. Схема спектрометра аналогична схеме приведенной на рис. 1, однако в ней отсутствует канал регистрации сплошного спектра (элементы 7, 11) и вместо фотоумножителя 10 используется ПЗС-линейка. Спектрометр применялся в морских экспедициях на парусном учебном судне «Надежда» в 2000–2002 гг. для измерений на акватории Охотского и Японского морей. Методика позволяет оперативно отслеживать наличие загрязнителей в морской воде и процесс их накопления фитопланктоном.

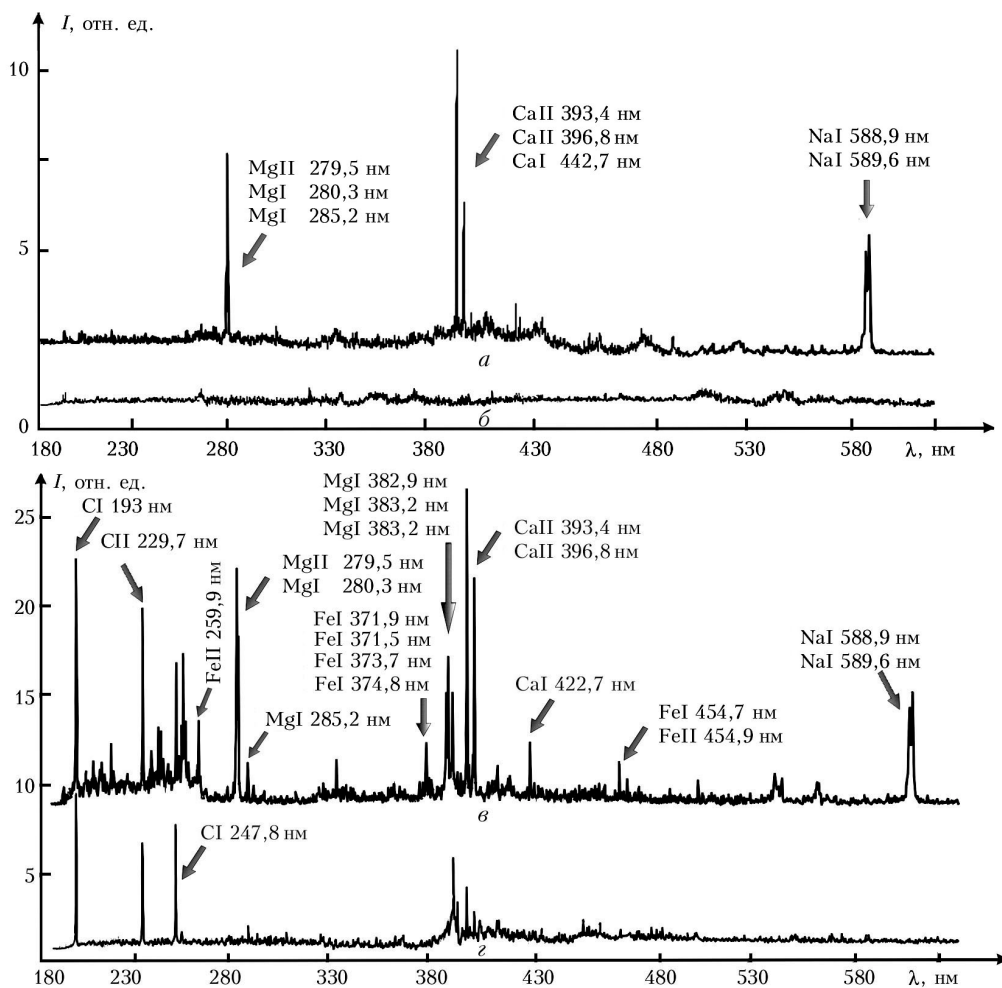


Рис. 4. Панорамные спектры лазерной искры в фильтрованной морской воде (а), дистилляте (б), фитопланктоне (в) и на фильтре (z)

На рис. 4 приведены примеры спектров искры, возбуждаемой лазерным импульсом сложной формы в фильтрованной морской воде (рис. 4,а) и фитопланктоне, осажденном на фильтре (рис. 4,б). Сверху стрелками показаны наиболее интенсивные линии основных элементов. Спектр рис. 4,б соответствует дистиллированной воде, а спектр рис. 4,г – чистому фильтру. Измерения концентрации некоторых элементов в морской воде проводились с использованием калибровок, полученных на модельных растворах. Для измерения спектрального состава лазерной искры на фитопланктоне проводилась предварительная подготовка проб. Для этого пробы морской воды предварительно фильтровались через фильтры МФА-МА № 6 с диаметром ячейки 0,4 мкм (толщина фильтра 0,1 мм), затем фильтры с планктоном размещались в фокальной плоскости фокусирующей линзы 3 (на рис. 1).

Примером проведения экспресс-анализа загрязнения морских акваторий и измерения фактора накопления загрязнителей клетками фитопланктона является регистрация Ва на акватории восточного шельфа о. Сахалин в районе расположения нефтяных платформ в 2000 г. Нами зарегистрирована большая концентрация Ва в морской воде, величина которой менялась в пределах от 0,1 до 2 г/л (в зависимости от расстояний до платформ), что значительно превышает фоновые концентрации. В фитопланктоне концентрации Ва менялись в пределах от 2 до 8 г/л, концентрации Ва в пробах донных осадков доходили до 10 г/кг.

### Заключение

Метод многоимпульсного возбуждения плазменного факела на поверхности жидкости с использованием пространственной селекции позволил получить минимально обнаруживаемые концентрации, сравнимые с методом ЛИС, где используется временное стробирование, позволяющее значительно уменьшить вклад сигнала от излучения сплошного спектра лазерной плазмы. Значения пределов обнаруживания элементов, полученные в таком варианте метода ЛИС, вполне достаточны для решения широкого круга задач в океанологии, в частности, для изучения состояния планктонного сообщества по измерению накопления основных элементов, таких как Fe, Mg, Ca, Na и т.д., растительными клетками, а также для исследования загрязнения морских акваторий и оценки факторов накопления загрязнителей клетками фитопланктона.

Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ № 02-02-17795, ФЦП «Интеграция» № C0148 «Дальневосточный плавучий университет».

1. Bunkin A.F., Davydov M.A., Rezov A.V., Surovigin A.L., Tsipenyuk D.Yu. Helicopter-based lidar complex for emission and fluorescence // Remote Sensing of Terrain Surfaces. Laser Phys. 1994. V. 4. N 6. P. 1198–1201.

2. Rusak D.A., Castle B.C., Smith B.W., Winefordner J.D. Recent trends and the future of laser-induced plasma spectroscopy // Trends in analytical chemistry. 1998. V. 17. N 8–9. P. 453–461.
3. Castle B.C., Visser K., Smith D.W., Winefordner J.D. Spatial and temporal dependence of lead emission in laser induced breakdown spectroscopy // Appl. Spectrosc. 1997. V. 51. N 7. P. 1017–1024.
4. Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск: Наука, 1990. 139 с.
5. Milan M., Laserna J.J. Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation // Spectrochimica Acta. Part B. 2001. V. 56. P. 275–288.
6. Букин О.А., Майор А.Ю., Большакова Е.Н., Свириденков Э.А. и др. Смещение эмиссионных линий Al в лазерной плазме на поверхности твердой мишени при нормальном давлении // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 23. С. 91–95.
7. Kurniawan H., Ishikawa Y., Nakajima S., Kagawa K. Characteristics of the secondary plasma induced by focusing a 10 mJ XeCl laser pulse at low pressures // Appl. Spectrosc. 1997. V. 51. N 12. P. 1769–1780.
8. Kurniawan H., Tjia M.O., Barmawi M., Yokoi S., Kimura Y. A time resolved spectroscopic study on the shock wave plasma induced by the bombardment of the TEA CO<sub>2</sub> laser // J. Phys. D. 1995. V. 28. P. 879–883.
9. Букин О.А., Павлов А.Н., Суцшилов Н.В., Эдуардов С.Л. Использование спектроскопии лазерной искры для анализа элементного состава водных сред // Ж. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 5. С. 736–738.
10. Петух М.Л., Широконов А.Д., Янковский А.А. Локальное спектральное определение газов и углерода в твердых образцах // Ж. прикл. спектроскопии. 1998. Т. 65. № 4. С. 482–485.
11. Бухарев А.Ю., Перишин С.М. Изменение параметров спектра лазерной плазмы при переходе к двухимпульсному облучению диэлектрика в воздухе // Ж. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 51. № 4. С. 564–571.
12. St-Onge L., Sabsabi M., Cielo P. Analysis of solid using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode // Spectrochimica Acta. Part B. 1998. V. 53. P. 407–415.
13. Angel M., Stratis D.N., Eland K.L. et al. LIBS using dual and ultra-short laser pulses // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. V. 369. P. 320–327.
14. Sun Q., Smith B.W., Winefordner J.D., Tran M. Zinc analysis in human skin by laser induced-breakdown spectroscopy // Talanta. V. 52. N 2. P. 293–300.
15. Anglos D., Couris S., Fotakis C. Laser diagnostics of painted artworks: laser induced breakdown spectroscopy in pigment identification // Appl. Spectrosc. 1997. V. 51. N 7. P. 1025–1030.
16. Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М.: Наука, 1989. 280 с.
17. Yoshiro I., Osamu U., Susumu N. Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy // Analit. Chim. Acta. 1995. V. 299. P. 401–405.
18. Huang J.-Sh., Ke Ch.-B., Huang L.-Sh., Lin K.-Ch. The correlation between ion production and emission intensity in the laser breakdown spectroscopy of liquid droplets // Spectrochimica Acta. Part B. 2002. V. 57. P. 35–48.
19. Ho W.F., Ng C.W., Cheung N.H. Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emission: effect of laser wavelength // Appl. Spectrosc. 1997. V. 51. N 1. С. 87–91.
20. Букин О.А., Зинин Ю.А., Свириденков Э.А. и др. Определение макросостава морской воды методом лазерной

- искровой спектроскопии // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5. № 11. С. 1213–1216.
21. Ng C.W., Ho W.F., Cheung N.H. Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emission: effects of laser wavelength on plasma properties // Appl. Spectrosc. 1997. V. 51. N 7. С. 976–982.
  22. Власов Д.В., Прохоров А.М., Ципенюк Д.Ю. Динамика эмиссионного спектра лазерного пробоя на поверхности воды // Квант. электрон. 1991. Т. 18. № 10. С. 1234–1235.
  23. Сысоев Н.Н., Шугаев Ф.В. Ударные волны в газах и конденсированных средах. М.: МГУ, 1987. 136 с.
  24. Иванов И.Г., Фадеев В.В. Лазерная флуоресцентная диагностика фитопланктона в режиме насыщения // Квант. электрон. 1988. Т. 15. N 1. С. 191–197.
  25. Bukin O.A., Pavlov A.N., Permyakov M.S. et al. Continuous measurements of chlorophyll-a concentration in the Pacific Ocean by shipborne laser fluorimeter and radiometer: comparison with SeaWiFS data // Int. J. Remote Sens. 2001. V. 22. N 2/3. P. 415–427.
  26. Barbini R., Colao F., Fantoni R., Micheli C., Palucci A., Ribezzo S. Remote and local fluorescence determination of algae pigments and photosynthetic efficiency // Proc. Algal bloom detection. 3-rd Workshop: «Public health». Rapporti ISTISAN. 1998. V. 99. N 9. P. 35–54.
  27. Рубин А.Б. Первичные процессы фотосинтеза // Сорос. образ. ж. 1997. № 10. С. 79–84.
  28. Fichet F., Mauchien P., Wagner J.-F., Moulin C. Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy // Analit. Chem. Acta. 2001. V. 429. P. 269–278.
  29. Океанология. Химия океана. Т. 1. Химия вод океана / Под ред. О.К. Бордовского. М.: Наука, 1979. 518 с.

*O.A. Bukin, A.V. Alekseev, A.A. Il'in, S.S. Golik, V.I. Tsarev, N.S. Bodin.* **Application of laser induced breakdown spectroscopy with many-pulse generation of plasma to monitoring of the seawater quality and phytoplankton state.**

The review of different methods for the element analysis of solid state bodies and liquids by the laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is presented. The main results of investigation of the continuous background and emission laser plasma radiation dynamics are described. The complex laser pulse was used for the laser breakdown generation on the target surface. Minimum detectable concentrations of some components of the water solutions measured by LIBS with the complex laser pulse are compared with the single pulse LIBS. The shipboard LIBS spectrometer was applied to monitoring of the seawater quality and phytoplankton state in the marine cruises during 2000–2002 years.