

ПРОБЛЕМНАЯ СТАТЬЯ

**СПЕКТРОМЕТРИЯ ПЛАЗМЫ С ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ
И ВОЗБУЖДЕНИЕМ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ
(СПЛАВ, LIPS, LIBS)
В ЭКОЛОГИИ, БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ
(ОБЗОР)**

А.В. Аграфенин^{1*}, П.В. Безрукова²

¹ Научно-исследовательский и учебно-методический центр биомедицинских технологий (НИЦ БМТ) ГНУ ВИЛАР РАН, Москва, Россия

² Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, Москва, Россия

РЕЗЮМЕ. Спектрометрия плазмы с лазерной абляцией и возбуждением получила в последнее десятилетие новый импульс развития в связи с разработкой и серийным выпуском мобильных источников лазерного излучения и портативных широкодиапазонных спектрографов с твердотельными детекторами, позволяющих успешно реализовать преимущества СПЛАВ. К таким преимуществам традиционно относят возможность анализа как проводящих, так и непроводящих материалов с минимальной пробоподготовкой или вообще с отсутствием таковой, малую массу пробы (< 1 мкг), возможность сканирования материалов в двух и трех измерениях, а также дистанционный анализ на расстояниях до 100 м. Метод легко комбинируется с другими методами анализа, в частности с рамановской спектроскопией, расширяя возможности применения путем сочетания элементного и молекулярного анализа.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: спектрометрия, лазерная плазма, анализ, экология, биология, медицина.

ОСНОВЫ МЕТОДА

Лазер (квантовый генератор) является уникальным источником света и по характеристикам излучения существенно отличается от других источников возбуждения спектра, применяемых в спектральном анализе веществ и материалов. Принцип действия лазера основан на явлении усиления света вынужденным испусканием излучения. Слово лазер образовано из начальных букв английского названия “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”.

Для генерации лазерного излучения необходимо оптической активное вещество, способное усиливать проходящее через него излучение строго определенной длины волны. В соответствии с природой рабочего вещества лазеры классифицируют на твердотельные, жидкостные, газовые и полупроводниковые. Наибольшей мощностью излучения обладают твердотельные лазеры, наименьшей – полупроводниковые. Необходимыми элементами лазера являются: система накачки, рабочее вещество и оптический резонатор, представляющий собой два расположенных друг напротив друга зеркала с высоким коэффициентом отражения. По характеру излучения лазеры подразделяются на лазеры с непрерывной и импульс-

ной генерацией излучения. Наибольшую мощность светового излучения (10^4 – 10^9 Вт) дают импульсные лазеры, лазеры с непрерывной генерацией имеют мощность излучения от 10^{-3} до 10^3 Вт). Уникальными особенностями лазерного излучения являются также высокая монохроматичность, когерентность излучения и малый угол расхождения генерируемого пучка (<1 угловой минуты).

В атомно-эмиссионном спектральном анализе лазеры используются для испарения, атомизации и возбуждения атомного спектра анализируемого вещества. Характер воздействия зависит от мощности светового пучка. Сфокусированный луч лазера способен плавить и испарять практически любые твердые материалы. Характерной особенностью такого испарения является взрывоподобное образование факела плазмы в результате мощного локального разогрева поверхности образца (абляция). При этом наряду с атомами, ионами и молекулярными частицами в факеле присутствуют мелкие раскаленные частицы и расплавленные капли вещества. Поэтому иногда лазер используют только для испарения (абляции), а спектр получают, возбуждая плазму дополнительным источником энергии – таким, как искра, дуга или индуктивно-связанный разряд, а также применяя двоякий импульс лазера. Важной

* Адрес для переписки:

Аграфенин Алексей Владимирович
E-mail: agrafenin@mail.ru

особенностью лазерного анализа является его локальность – размер кратера, из которого происходит факельный выброс вещества составляет от 10 до 100 мкм по диаметру и от 5 до 1000 мкм по глубине. Производя наводку лазерного луча, в том числе и с помощью микроскопа, на любую заданную точку поверхности исследуемого образца, можно проводить локальный анализ поверхности, зерен, включений и т.п. Лазерную плазму можно также получать в жидкости, газе и их смесях с жидкими и твердыми частицами (аэрозоли и т.п.) в том числе на расстоянии (через телескоп или по оптоволоконным линиям) или в закрытом объеме (например, в запаянной ампуле).

Недостатки спектроскопии плазмы с лазерной абляцией и возбуждением эмиссионного спектра (СПЛАВ): нестабильность градуировочного графика вследствие невозможности измерить и поддерживать постоянной массу пробы и, как следствие, низкая воспроизводимость (отн. СКО > 30%), высокие пределы обнаружения, сильное фоновое молекулярное излучение, расширение и самопоглощение чувствительных резонансных линий.

С целью снижения влияния фонового молекулярного излучения и самопоглощения чувствительных резонансных линий наряду с комбинированными методами (лазер+искра, лазер+пламя и др.) используется перспективный двухимпульсный лазерный метод, а также быстродействующие детекторы, разделяющие по времени максимумы атомарного и молекулярного излучения. Для компенсации нестабильности массы пробы предложены методы внутренней стандартизации с полным «брутто» анализом всех элементов и учетом разбавления основы. «Брутто» анализ и, особенно, подбор гомологичных пар линий разной интенсивности стали возможны благодаря применению твердотельных детекторов с широким спектральным диапазоном. Для компенсации параллельного смещения градуировочного графика предложены методы «гомологических концентраций» и «нулевых эталонов» реализующие количественный анализ с приемлемой воспроизводимостью (Менке, Менке, 1968; Марзуванов, 1969; Ротман и др., 1970; Петух, Янковский, 1977; Оменетто, 1982; Косовец, Ставров, 1983; Шелпакова и др., 1984; Протопопов, 1985; Дьюли, 1986; Летохов, 1986; Рудневский и др., 1986; Рудневский и др., 1987; Сухов, 1990; Аграфенин и др., 1993; Schechter, 1997; Rusak et al., 1997; Sneddon, Lee, 1999; Lee et al., 2000; Хрусталева, Митричев, 2003; Bette, Noll, 2004; Gornushkin et al., 2004; Lee et al., 2004; Vadillo, Laserna, 2004; Cremers, Radziemski, 2006; Miziolek et al., 2006; Singh, Thakur, 2007).

Несомненным преимуществом метода СПЛАВ перед другими методами атомно-эмиссионного спектрального анализа является возможность генерировать плазму из твердой фазы ее расплавлением и испарением, а также непосредственно в

жидкой и газовой фазах. Высокая температура плазмы в нормальных условиях (до 20000 °К) позволяет испарять самые тугоплавкие материалы, например карбиды и нитриды (Буравлев, 2000).

КОНСТРУКЦИЯ ПРИБОРА ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

К настоящему времени разработаны и выпускаются приборы для СПЛАВ самого широкого диапазона применения – от лабораторных и промышленных до портативных (перемещаемых) и миниатюрных носимых. Энергия лазерного излучения концентрируется в месте получения плазмы в зависимости от цели применения с помощью микроскопа, телескопа, а также с помощью оптоволоконных кабелей. Этими же приборами излучение плазмы направляется в спектрометр для обработки спектров. Повышение КПД использования испаренного вещества в спектральном анализе достигается дополнительным возбуждением с использованием высоковольтной искры (лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия – ЛИЭС), а также двойного импульса лазера (первый – для испарения, второй – для возбуждения спектра).

Проблема количественного анализа стоит в настоящее время наиболее остро перед производителями и пользователями приборов на основе СПЛАВ. Подавляющая часть методик анализа основана на качественном сравнении спектров, в том числе по методу «отпечатков пальцев», или на полуколичественных методах с невысокой воспроизводимостью (30–50% отн. СКО).

В СССР были разработаны и применяются до сих пор в криминалистике и геологии количественные методы «гомологических концентраций» и «нулевых эталонов», однако из-за недостаточного финансирования метрология методов находится в зачаточном состоянии (Синицын, Пятова, 1988; Корнеев и др. 1989).

СРАВНЕНИЕ МЕТОДА СПЛАВ С ДРУГИМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

По сравнению с наиболее распространенными методами атомно-эмиссионного анализа СПЛАВ в настоящее время является наиболее гибким в применении и удобным в практике использования. По чувствительности СПЛАВ занимает промежуточное место между атомно-абсорбционной спектроскопией пламени (ААС пламя) и атомно-эмиссионной спектроскопией с индукционно-связанной плазмой (таблица). Вместе с тем воспроизводимость анализа существенно уступает другим рассмотренным методам. Следует отметить, что у метода имеются существенные нерешенные резервы для снижения пределов обнаружения и повышения воспроизводимости анализа.

Таблица. Пределы обнаружения элементов методами атомной спектроскопии (ppm в тв. фазе)

Элемент	СПЛАВ	ААС пламя	ААС ЭТА	ИСП-АЭС	Элемент	СПЛАВ	ААС пламя	ААС ЭТА	ИСП-АЭС
Ag	0,1	1,5	0,005	0,6	Mo	0,3	45	0,03	0,5
Al	0,01	45	0,1	1	Na	0,05	0,3	0,005	0,5
As	3	150	0,05	2	Nb	1	1500		1
Au	0,1	9	0,15	1	Nd	—	1500		2
B	1	1000	20	1	Ni	0,01	6	0,07	0,5
Ba	0,5	15	0,35	0,03	Os	—	—	—	6
Be	0,01	1,5	0,008	0,09	P	3	75000	130	4
Bi	5	30	0,05	1	Pb	2	15	0,05	1
Br	1000	—	—	—	Pd	—	30	0,09	2
C	1	—	—	—	Pr	—	7500	—	2
Ca	0,01	1,5	0,01	0,05	Pt	—	60	2	1
Cd	0,1	0,8	0,002	0,1	Rb	0,1	3	0,03	5
Ce	1140	—	—	1,5	Re	—	750	—	0,5
Cl	1,5	—	—	—	Rh	—	6	—	5
Co	0,2	9	0,15	0,2	Ru	300	100	1	1
Cr	0,002	3	0,004	0,2	S	1	—	—	10
Cs	1000	15	—	—	Sb	10	45	0,05	2
Cu	0,01	1,5	0,014	0,4	Sc	—	30		0,1
Dy	—	50	—	0,5	Se	—	100	0,05	4
Er	2700	60	—	0,5	Si	0,01	90	1	10
Eu	0,1	30	—	0,2	Sm	—	3000	—	2
F	20	—	—	—	Sn	0,2	150	0,1	2
Fe	0,01	5	0,06	0,1	Sr	0,5	3	0,025	0,05
Ga	—	75	—	1,5	Ta	100	1500	—	1
Gd	—	1800	—	0,9	Tb	—	900	—	2
Ge	—	300	—	1	Te	—	30	0,1	2
Hf		300	—	0,5	Th	450	—	—	2
Hg	22000	300	0,6	1	Ti	0,3	75	0,35	0,4
Ho	—	60	—	0,4	Tl	300	15	0,1	2
I	—	—	—	—	Tm	—	15	—	0,6
In	—	30	—	1	U	320	15000	—	10
Ir	—	900	3	1	V	2	60	0,1	0,5
K	0,1	3	0,005	1	W	5	1500	—	1
La	—	3000	—	0,4	Y	—	75	—	0,2
Li	5	0,8	0,06	0,3	Yb	—	8	—	0,1
Lu	—	1000	—	0,1	Zn	1	1,5	0,02	0,2
Mg	0,01	0,15	0,004	0,04	Zr	1	450	—	0,5
Mn	0,2	1,5	0,005	0,1	—	—	—	—	—

Примечание: «—» – нет данных.

Рентгенофлуоресцентный анализ проигрывает методу СПЛАВ по чувствительности определения большинства элементов, кроме того – наличие источника радиоактивности вызывает существенные затруднения в практике использования из-за наличия жестких нормативов транспортировки, учета и эксплуатации. Рентгеновские лучи малой мощности проникают в большинство материалов на глубину лишь до нескольких микрон, поэтому анализ более глубоких слоев требует несколько более сложной пробоподготовки.

Методы анализа, требующие растворения пробы (например, пламенная атомная абсорбция или атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой), при пересчете пределов обнаружения (ПО) на твердое вещество не имеют в большинстве случаев серьезных преимуществ перед СПЛАВ. Кроме того, имеется возможность снижения ПО СПЛАВ путем математической обработки спектров (www.perkinelmer.com; www.arl.army.mil/wmrd/LIBS; <http://solinstruments.com/ru/analit/elemental-analys/la-lea-s500>; Agrafenin et al., 2003; Аграфенин, 2007).

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПЛАВ

Безопасность и борьба с терроризмом. По оценкам ООН в настоящее время от 60 до 100 млн мин требуют обнаружения и уничтожения. При этом с использованием имеющихся методов обнаружения на одну мину находят до 8000 посторонних объектов. Особые затруднения вызывает обнаружение мин в деревянных и пластмассовых корпусах.

В США вопросам военного применения СПЛАВ уделяется повышенное внимание и выделяются значительные средства. В составе Армейской исследовательской лаборатории (ARL) группа «Russel Harmon» разрабатывает портативные детекторы мин, позволяющие на качественном уровне отличать материал и окраску промышленно изготовленных мин от посторонних предметов (камней, дерева, мусора и др.). Прототип прибора состоит из миниатюрного Nd:YAG лазера с модулированной добротностью и мощностью в импульсе 35–50 мДж производства ALST (США) и спектрометра Ocean Optics LIBS 3000 на диапазон 200–980 нм с разрешением 0,1 нм. В этой же лаборатории проводятся исследования химического и бактериологического оружия, в частности диагностика спор сибирской язвы.

Армия ФРГ спонсирует разработку аналогичного детектора мин фирмой SECOPTA GmbH в сотрудничестве с TU Clausthal and the Wehrwissenschaftlichen Instituts für Werk- Explosiv- und Betriebsstoffe (WIWEB).

Методом СПЛАВ возможно также определять биологическое оружие, в том числе на безопасной дистанции в момент применения в виде аэрозоля (www.optics.org; <http://www.secopta.de>; Primmerman, 2000; Morel et al., 2003; Hybl et al., 2006; Hybl et al., 2003; Gottfried et al., 2008).

Археология и защита предметов искусства. Наряду с анализом состава артефактов древности (камни, керамика, почва, кости, металлы, стекло и др.) в последнее время метод СПЛАВ применяется для контроля качества очистки скульптур, картин, архитектурных элементов от многовековых загрязнений. Анализ состава загрязнений и нативного слоя может проводиться непосредственно во время лазерной очистки (Pini et al., 2000; Sholten et al., 2000; Siano, Salimbeni, 2001).

Важное направление применения СПЛАВ в строительстве – контроль вредных соединений серы и хлора, влияющих на качество бетона и вызывающих коррозию строительных конструкций, а также контроль протравочных материалов и бактерицидных покрытий в деревянных конструкциях (Taffe et al., 2005; Wilsch et al., 2005; Weritz et al., 2005).

Нанотехнологии. Элементный анализ наночастиц с высоким разрешением вряд ли возможен другим методом, кроме СПЛАВ. Применяемые в настоящее время иные методы как правило сложны, дороги, требуют особых лабораторных условий и расходных материалов. В литературе имеются сведения как о полезном, так и о неблагоприятном воздействии наночастиц на живые организмы (Morris et al., 1985; Lin et al., 1996; Kroll et al., 1996; Babes et al., 1999; Lacava et al., 2001; Berry et al., 2003; Berry, Curtis, 2003; Pankhurst et al., 2003; Yoza et al., 2003; Naik et al., 2005; Tsoi et al., 2005; Brown, Rehse, 2007).

Анализ воды. Лазерная плазма может быть получена в объеме воды с целью анализа ее состава, либо анализа взвесей (суспензий) или гелей, а также при анализе материалов и изделий, находящихся в водной среде. При этом под воздействием лазерного излучения образуется кавитационный пузырек из растворенных в воде газов, который затем разогревается до высокой температуры, достаточной для получения эмиссионного спектра (Wachter, Cremers, 1987; Archontaki, Crouch, 1988; Essien et al., 1988; Cheung, Yeung, 1993; Parigger Lewis, 1993; Poulain, Alexander, 1995; Arca et al., 1997; Ho et al., 1997; Ng et al., 1997; Berman, Wolf, 1998; Cheung et al., 1998; Fichet et al., 1999; Vander et al., 1999; Samek et al., 2000; Stratis et al., 2000; Caceres et al., 2001; Fichet et al., 2001; Beddows et al., 2002; Beddows et al., 2002; Charfi, Harith, 2002; Huang et al., 2002; Lo, Cheung, 2002; Schmidt, Goode, 2002; Kumar et al., 2003; Fichet et al., 2003; Pearman et al., 2003; Rai et al., 2003; Pender, 2004; Dockery et al., 2005; Lazic et al., 2005; Gondal, Hussain, 2007).

Анализ водных растворов возможен также в замороженном состоянии, что используется в том числе для калибровки аналитических приборов (Аграфенин, 2004).

Анализ дерева и изделий из него. Структурной основой дерева является природный полимер лигнин, трудно растворимый даже в сильнокислых средах. Поэтому для анализа элементного со-

става дерева обычно применяется предварительное озоление с последующим переводом в раствор. При этом возможны потери легколетучих элементов и их соединений, а анализ углерода, кислорода и водорода невозможны принципиально. Лазерный анализ позволяет избежать озоления и представляет возможность анализа элементов от водорода до урана. Особенно это важно при анализе изделий из дерева, которые по технологическим требованиям обрабатываются солями металлов, например, для предотвращения гниения или для защиты от насекомых. При этом следует отметить, что зола дерева и изделий из него содержит существенно большее (в 10 раз и более) относительное количество тяжелых металлов, так что утилизация таких изделий представляет серьезную проблему.

Лазер испаряет, как правило, небольшое количество вещества (порядка микрограмма) с естественным оплавлением краев кратера, что дает возможность анализа живых растений без существенного вреда для них (Cooper, 1993; Smith, Shiau, 1998; Body, Chadwick, 2001; Uhl et al., 2001; Moskal, Hahn, 2002; Solo-Gabriele, Townsend, 2002; Baley et al., 2004; Juvé et al., 2008).

Криминалистика и судебная медицина. В криминалистике и судебной медицине метод СПЛАВ применяется для анализа микрообъектов (объектов размерами менее 1 мм и массой менее 1 мг), следов наложения одних объектов на другие, послойного и пространственного (2D и 3D) анализа наряду с обычным валовым анализом состава объектов криминалистической экспертизы. Несомненным преимуществом метода СПЛАВ является возможность сравнительного анализа микро- и макрообъектов по единому градуировочному графику, а также возможность картирования по элементам с целью установления целого по частям при повреждении или отсутствии единой границы раздела. Дистанционный анализ позволяет исследовать радиоактивные и токсичные материалы, встречающиеся в экспертной практике (Корнеев и др., 1989; Grant et al., 1998; Grant et al., 1998; Аграфенин, 1991; Аграфенин и др., 1993; Митричев, Хрусталева, 2003; Martin et al., 2007).

Геология и добыча полезных ископаемых. В геологии метод СПЛАВ используется для определения состава руд и минералов на стадии поисково-оценочных и разведочных работ, решения вопросов генезиса оруденения, изучения гидротермально измененных пород и ассоциаций элементов в тонкодисперсных рудах. Метод показал преимущества при исследовании минеральных форм, не диагностируемых под микроскопом. Отмечен большой экономический эффект в результате сокращения времени на проведение работ (Косовец, Ставров, 1983).

Дистанционный анализ. Мобильность и возможность дистанционного (до 100 м), в том числе в движении, анализа – несомненные преимущества СПЛАВ. Наибольший интерес проявлен к дис-

танционному методу СПЛАВ в атомной промышленности для неразрушающего анализа конструкционных материалов. Реализованы на практике два варианта метода: 1) в контрольной точке через оптический волновод; 2) телескопический вариант через свинцовое стекло. Показана реальная возможность регистрации спектров на расстоянии до 60 м, однако количественные измерения характеризуются неудовлетворительной воспроизводимостью (Синицин, Пятова, 1993; Eppler et al., 1996; Whitehouse et al., 2001; Whitehouse et al., 2002; Lopez-Moreno et al., 2006; Whitehouse, 2006).

Геохронология. Наряду с изотопными методами для датирования геологических объектов успешно используется калий-аргоновый метод. Содержание обоих элементов определяется методом СПЛАВ, в том числе в полевых условиях. Перспективно также датирование по соотношению уран(торий)/гелий (Sole, jssole@geologia.unam.mx).

Космохимия. Исследование состава материалов, веществ и изделий в космических условиях – благодатное поле применения метода СПЛАВ. Приборы, реализующие метод, отличаются надежностью вследствие отсутствия движущихся частей, а также могут быть сконструированы в портативном компактном варианте с существенной экономией веса, что критически важно в космических полетах. Работа в космическом вакууме или при низких давлениях не только не препятствует работе приборов, но является положительным фактором. Поле космохимии прежде всего – анализ руд и минералов планет, кометных ядер и астероидов в автономном режиме с помощью автоматических станций.

При этом дистанционный вариант анализа может быть легко реализован по методу СПЛАВ, в отличие от всех других методов анализа.

Важное значение имеет изучение влияния условий космоса на конструкционные материалы космических станций, кораблей и спутников (коррозия, спекание, удары метеоритов и др.) (ChemCam LIBS instrument description from Jet Propulsion Laboratory; ExoMars mission homepage from the European Space Agency; LIBS planetary science applications website from Los Alamos National Laboratory; Mars Science Laboratory rover homepage from Jet Propulsion Laboratory; Thompson et al., 2006).

Металлургия. Метод СПЛАВ широко применяется в металлургии как для валового анализа металлов и сплавов с целью диагностики (определения вида, типа, марки), контроля и обеспечения качества продукции, так и для анализа слоев и включений, сварных швов.

Важным направлением является дистанционный анализ во время плавки с целью обеспечения заданных параметров состава металла, экономии времени, энергии и расходных материалов.

В медицине, в частности в хирургии и стоматологии, анализ металлов и сплавов применяется для контроля состава протезов, имплантатов,

пломб и др. При этом возможен одновременно-последовательный анализ напылений (как металлических – золота, серебра, так и неметаллических – например биоапатита), а также слоев, включений, сварных швов и следов металлизации (Буравлев, 2000; Sturm et al., 2000; Noll et al., 2001; Amponsah-Manager et al., 2005; Lopez-Moreno et al., 2005; Balzer et al., 2006).

Стекло и керамика. Стекло и керамика плохо гомогенизируются и трудно переводятся в раствор, содержат различные элементы в широких диапазонах концентраций, поэтому анализ их состава до сих пор встречает серьезные затруднения. Применение СПЛАВ в значительной мере снимает эти препятствия (Müller, Stege, 2003; El-Defar et al., 2014; http://solinstruments.com/images/lea/metodiki_vypolnenija_izmer/05_steklo.pdf).

Ювелирное дело. Метод СПЛАВ успешно применяют для анализа драгметаллов без разрушения ювелирных изделий и с существенной экономией средств. Этот метод является практически единственным, применимым для неразрушающего анализа ювелирных камней, бриллиантов, алмазов, а также труднолетучих соединений типа карбидов и нитридов. Поскольку драгметаллы и сплавы широко применяются в протезировании (стоматология), постольку они могут служить объектом анализа с помощью СПЛАВ (Hughes, 2004).

Биология и медицина. Среди наиболее важных областей, в которых применяется метод СПЛАВ следующие:

1. Анализ состава биологических объектов (субстратов), таких как волосы, ногти, кости, зубы, кожа, биологические жидкости (Sun et al., 1999; Kumar et al., 2004; Adamson, Rehse, 2007; Сурменко и др., 2007; Melikechi et al., 2008; Santos et al., 2008; Yueh et al., 2009; El-Hussein et al., 2010). Волосы, ногти, кости, зубы и биологические жидкости (кровь, моча) не только отражают элементный гомеостаз (динамическое равновесие) в живом организме, но и служат для выведения токсичных или избыточных элементов из организма. Поэтому по составу биологических объектов можно судить о состоянии живого организма, наличии или предрасположенности к болезням, особенно – профессиональным, давать рекомендации по изменению режима питания или лечения. Отравление минеральными ядами, являющееся предметом судебно-медицинской токсикологической экспертизы, также определяется по изменению состава биологических объектов. При этом следует отметить, что анализ с помощью СПЛАВ перечисленных объектов не требует сложной пробоподготовки (растворения, гомогенизации и др.) в отличие от большинства других методов анализа, а также может быть реализован *in vivo*.

В клинической медицине метод применяется для анализа солей и минералов, возникающих в живых организмах при нарушении солевого баланса (например, камни в почках и желчном пузыре и т.п.) (Fang et al., 2005; Singh et al., 2008; Singh et al., 2009; Singh et al., 2009; Hrdlička et al., 2010).

Кроме того, анализ с помощью СПЛАВ позволяет проводить картирование элементного состава по длине площади и объему (глубине) с высоким разрешением (1–100 мкм) с целью выявить зоны концентрации или неоднородность распределения. Например, картирование содержания ртути в человеческом волосе по длине от корня (учитывая скорость роста) позволяет выявить факт хронического отравления криминальной природы или отражающий неблагоприятные условия окружающей среды (Corsi et al., 2003; <http://solinstruments.com/ru/articles/mikroskopiya/344-27-yanvary-a-opredelenie-mikro-i-makroelementov-v-volosakh-s-pomoshchyu-lea-s500>).

2. Анализ имплантируемых материалов (протезы, вставки, пломбы и т.п.).

3. Диагностика патогенных микроорганизмов (Munson et al., 2005; Baudelet et al., 2006; Baudelet et al., 2006; Gottfried et al., 2007; Merdes et al., 2007; Snyder et al., 2008; Baudelet et al., 2009; Rehse et al., 2010; Gottfried, 2011; <http://www.arl.army.mil>; <http://www.appliedphotonics.co.uk>).

4. Анализ лекарственных форм (таблеток, порошков) (<http://www.pharmalaser.com/documents>).

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Метод СПЛАВ применяется также в экологии и связанных с ней областях, а также в исследовании растений, фруктов и овощей (Samek et al., 2006; Galiová et al., 2007; Juvé et al., 2008; Trevizan et al., 2009; Pouzar et al., 2009; Beldjilali et al., 2010).

Можно прогнозировать на ближайшие годы активное развитие метода СПЛАВ в направлении разработки и сертификации, в первую очередь, дистанционных и работающих в реальном масштабе времени методик количественного элементного анализа, в том числе *in vivo*, в клинических и амбулаторных условиях, с целью обеспечения безопасности человека, мониторинга качества жизни и окружающей среды. При этом накопленный научный опыт и наличие инструментального (приборного) обеспечения позволит постепенно перейти от государственного бесприбыльного финансирования к частному инвестированию и успешным бизнес-проектам во многих областях экологии, биологии и медицины (Winefordner et al., 2004; Aragón, Aguilera, 2008; Xian-Yun et al., 2008; Singh, Rai, 2011; Аграфенин, 2012; Rehse et al., 2012).

ЛИТЕРАТУРА

Аграфенин А.В. Применение метода спектроскопии плазмы с лазерной абляцией и возбуждением для количественного определения микро- и макроэлементов в биосубстратах человека и животных // Микроэлементы в медицине. 2012. Т. 13. №2. С. 40.

Аграфенин А.В. Применение цифрового вейвлет-анализа для сглаживания шумов и снижения пределов обнаружения в атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. №1. С. 43–45.

Аграфенин А.В. Экспертное исследование цинка и цинковых сплавов методами атомной спектроскопии: Учеб. пособие. М.: ЭКЦ МВД России, 1991.

Аграфенин А.В., Зорин Ю.В., Карлин И.П. и др. Основы криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий: Учебно пособие. М.: ЭКЦ МВД России, 1993. 208 с.

Буравлев Ю.М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. Донецк: ДонНУ, 2000, 437 с.

Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов: Пер. с англ. М.: Мир, 1986.

Корнеев В.А., Аграфенин А.В., Зорин Ю.А., Одиночкина Т.Ф. Безэталонные методы количественного эмиссионного спектрального анализа в экспертно-криминалистических исследованиях. Учеб. пособие. М.: ЭКЦ МВД России, 1999.

Косовец Ю.Г., Ставров О.Д. Локальный спектральный лазерный анализ в геологии. М.: Недра, 1983. 320 с.

Летохов В.С. (ред.). Лазерная аналитическая спектроскопия. М.: Наука, 1986.

Марзуванов В.Л. Локальный спектральный анализ минералов. Алма-Ата: Наука, 1969.

Менке Г., Менке Л. Введение в лазерный микро-спектральный анализ: Пер. с нем. М.: Мир, 1968.

Митричев В.С., Хрусталева В.Н. Основы криминалистического исследования материалов, веществ и изделий из них. СПб: Питер, 2003. 591 с.

Оменетто Н. (ред.). Аналитическая лазерная спектроскопия: Пер. с англ. Н.Б. Зорова под ред. Ю.Я. Кузякова. М.: Мир, 1982.

Петух М.Л., Янковский А.А. Лазерный спектральный анализ с применением прибора «Коралл-1». Минск: Препринт ИФ АН БССР, 1977. 71 с.

Протопопов О.Д. Послойный анализ в методах исследования поверхности (по данным отечественной и зарубежной печати за 1975–1984 гг.). М.: ЦНИИ «Электроника», 1985. 74 с.

Ротман А.Е., Скоробогатова И.П., Фомина Л.Л. Локальный спектральный анализ. Л.: ЛДНТП, 1970. 19 с.

Рудневский Н.К., Максимов Д.Е., Демарин В.Т., Машин Н.И. Спектральный анализ пленок и тонких слоев. Горький: ГГУ, 1986. 71 с.

Рудневский Н.К., Максимов Д.Е., Туманова А.Н., Рябчикова В.П. Лазерный микроспектральный анализ металлов и сплавов: Учеб. пособие. Горький: ГГУ, 1987. 57 с.

Синицын Ю.Б., Пятова В.Р. Контроль загрязнения окружающей среды с использованием лазерного спектрографического микроанализа. Обзорная информация. Вып. 1. М.: ЗАО Геоинформмарк, 1993. 55 с.

Синицын Ю.Б., Пятова В.Н. Аналитические возможности, особенности и проблемы локального лазерного эмиссионного спектрального анализа. М.: ВНИИ Экономики минер. сырья и геол.-развед. работ, 1988. 64 с.

Сурменко Е.Л., Тучин В.В., Соколова Т.Н. Исследование элементного состава эмали зуба и зубного камня методом LIBS // Лазерная медицина. 2007. Т. 11. №2. С.44–48.

Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ (Физические принципы). Новосибирск: Наука, 1990. 143 с.

Хрусталева В.Н., Митричев В.С. Основы криминалистического исследования материалов, веществ и из-

делий из них: Учебно пособие. Саратов: Сарат. юр. ин-т МВД России, 2003. 590 с.

Шелпакова И.Р., Юделевич И.Г., Аюнов Б.М. Послойный анализ материалов электронной техники. Новосибирск: Наука, 1984. 181 с.

Adamson M., Rehse S.J. Detection of trace aluminum in model biological tissue with laser-induced breakdown spectroscopy // Applied Optics. 2007, 46:5844–5852.

Agrafenin A., Silkis E., Skripkin A. Quantitative “standardless” in-situ analysis of heavy metals in soil and marine sediments using portable automated LIBS-Spark analyser, Proc. Conf. EMSLIBS-2003, Hersonissos, Crete, Greece.

Agrafenin A.V. “Frozen pellets” as the laboratory reference material for the quantitative LIBS of solid and liquid substances using constant graduation graph based on homologous concentrations: Book of abstracts. LIBS-2004. Torremolinos. 2004.

Amponsah-Manager K., Omenetto N., Smith B.W., Gornushkin I.B., Winefordner J.D. Microchip Laser Ablation of Metals: Investigation of the Ablation Process in View of its Application to Laser Induced Breakdown Spectroscopy // JAAS. 2005, 20(6):544–551.

Aragón C., Aguilera J.A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods // Spectrochimica Acta. B. 2008, 63:893–916.

Arca G., Ciucci A., Palleschi V., Rastelli S., Tognoni E. Trace element analysis in water by laser-induced breakdown spectroscopy technique // Appl Spectrosc. 1997, 51:1102–1105.

Archontaki H.A., Crouch S.R. Evaluation of an isolated droplet sample introduction system for laser-induced breakdown spectroscopy // Appl Spectrosc. 1988, 42:741–746.

Babes L., Denzoi B., Tonguy G., Jueune J.J., Jalet P. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: a parametric study // J Colloid Interface Sci. 1999, 212:474–482.

Baley D.S., Smith R.L., Araman P.A. An analysis of the physical properties of recovered CCA-treated wood from residual decks // Wood and Fiber Science. 2004, 36(2):278–288.

Balzer H., Höhne M., Noll R., Sturm V. New approach to monitoring the Al depth profile of hot-dip galvanised sheet steel online using laser-induced breakdown spectroscopy // Anal Bioanal Chem. 2006, 385:225–233.

Baudelet M., Boueri M., Yu J., Mao X., Mao S.S., Russo R. Laser ablation of organic materials for discrimination of bacteria in an inorganic background // Proceedings SPIE. 2009, 7214, 72140J.

Baudelet M., Guyon L., Yu J., Wolf J.-P., Amodeo T., Frejafon E., Laloi P. Femtosecond time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy for detection and identification of bacteria: A comparison to the nanosecond regime // Journal of Applied Physics. 2006, 99:084701–084701–9.

Baudelet M., Yu J., Bossu M., Jovelet J., Wolf J.-P., Amodeo T., Frejafon E., Laloi P. Discrimination of microbiological samples using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy // Applied Physics Letters. 2006, 89:163903–163903–3.

Beddows D.C.S., Samek O., Liska M., Telle H.H. Single-pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of sam-

ples submerged in water using a single-fiber delivery system // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002, 57:1461–1471.

Beldjilali S., Borivent D., Mercadier L., Mothe E., Clair G., Hermann J. Evaluation of minor element concentrations in potatoes using laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochimica Acta. B.* 2010, 65:727–733.

Berman L.M., Wolf P.J. Laser-induced breakdown spectroscopy of liquids: aqueous solutions of nickel and chlorinated hydrocarbons // *Appl Spectrosc.* 1998, 52:438–443.

Berry C.C., Curtis A.S.G. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine // *J Phys. D Appl Phys.* 2003, 36:198–206.

Berry C.C., Wells S., Charles S., Curtis A.S.G. Dextran and albumin derivatised iron oxide nanoparticles: influence on fibroblasts *in vitro* // *Biomaterials.* 2003, 24:4551–4557.

Bette H., Noll R. High-speed laser-induced breakdown spectroscopy for scanning microanalysis // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2004, 37:1281–1288.

Body D., Chadwick B.L. Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system // *Spectrochimica Acta. B. Atomic Spectroscopy.* 2001, 56(6):725–736.

Brown E., Rehse S.J. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles in a Biocompatible Alginate Matrix // *Spectrochimica Acta. Part B.* 2007, 62:1475–1483.

Caceres J.O., Tornero L.J., Telle H.H., Gonzalez Urena A. Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochimica Acta. Part B.* 2001, 56:831–838.

Charfi B., Harith M.A. Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water // *Spectrochim. Acta. B.* 2002, 57:1141–1153.

ChemCam LIBS instrument description from Jet Propulsion Laboratory // <http://msl-scicorner.jpl.nasa.gov/Instruments/ChemCam/>

Cheung N.H., Ng C.W., Ho W.F., Yeung E.S. Ultra-micro analysis of liquids and suspensions based on laser-induced plasma emissions // *Appl Surf. Sci.* 1998, 127–129:274–277.

Cheung N.H., Yeung E.S. Single-shot elemental analysis of liquids based on laser vaporization at fluences below breakdown // *Appl Spectrosc.* 1993, 47:882–886.

Cooper P.A. Leaching of CCA: is it a problem? Disposal of treated wood removed from service: the issues: Proc. Environmental Considerations in Manufacture, Use, and Disposal of Preservative-Treated Wood. Madison. 1993: 45–57.

Corsi M., Cristoforetti G., Hidalgo M., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., Vallebona C. Application of laser-induced breakdown spectroscopy technique to hair tissue mineral analysis // *Applied Optics.* 2003, 42:6133–6137.

Cremers D.A., Radziemski L.J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy London: John Wiley & Sons, 2006.

Dockery R., Pender J.E., Goode S.R. Speciation of chromium via laser induced breakdown spectroscopy of ion exchange polymer membranes // *Appl Spectrosc.* 2005, 59:252–257.

El-Defar M.M., Speers N., Eggins S., Foster S., Robertson J., Lennard C. Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the

discrimination of Australian window glass // *Forensic Science Int.* 2014; 241:46–54.

El-Hussein A., Kassem A.K., Ismail H., Harith M.A. Exploiting LIBS as a spectrochemical analytical technique in diagnosis of some types of human malignancies // *Talanta.* 2010, 82:495–501.

Eppler A., Cremers D., Hickmott D., Ferris M., Koskela A. Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy // *Appl Spectrosc.* 1996, 50:1175–1181.

Essien M., Radziemski L.J., Sneddon J. Detection of cadmium, lead and zinc in aerosols by laser-induced breakdown spectroscopy // *J Anal. Atom. Spectrom.* 1988, 3:985–988.

ExoMars mission homepage from the European Space Agency // <http://exploration.esa.int/mars/>

Fang X., Ahmad S.R., Mayo M., Iqbal S. Elemental analysis of urinary calculi by laser induced plasma spectroscopy // *Lasers in Medical Science.* 2005, 20:132–137.

Fichet P., Mauchien, Wagner J.-F., Moulin C. Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy // *Anal Chim. Acta.* 2001, 429:269–278.

Fichet P., Menut D., Brennetot R., Vors E., Rivoallan A. Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Complex Solids, Liquids, and Powders with an Echelle Spectrometer // *Appl Opt.* 2003, 42:6029–6035.

Fichet P., Toussaint A., Wagner J.F. Laser-induced breakdown spectroscopy: A tool for analysis of different types of liquids // *Appl Phys.* 1999, 69:591–592.

Galiová M., Kaiser J., Novotny K., Samek O., Reale L., Malina R., Páleniková K., Liska M., Cudek V., Kanicky V., Otruba V., Poma A., Tucci A. Utilization of laser induced breakdown spectroscopy for investigation of the metal accumulation in vegetal tissues // *Spectrochimica Acta. B.* 2007, 62:1597–1605.

Gondal M.A., Hussain T. Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy // *Talanta.* 2007, 71:73–80.

Gornushkin B., Amponsah-Manager K., Smith B.W., Omenetto N., Winefordner J.D. Microchip Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Preliminary Feasibility Investigation // *Applied Spectroscopy.* 2004, 58(7):762–769.

Gottfried J.L. Discrimination of biological and chemical threat simulants in residue mixtures on multiple substrates // *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* 2011, 400:3289–3301.

Gottfried J.L., De Lucia F.C., Munson C.A., Miziolek A.W. Double-pulse standoff laser-induced breakdown spectroscopy for versatile hazardous materials detection // *Spectrochimica Acta. B.* 2007, 62:1405–1411.

Gottfried J.L., De Lucia Jr F.C., Munson Ch.A., Miziolek A.W. Standoff detection of chemical and biological threats using laser-induced breakdown spectroscopy // *Appl Spectrosc.* 2008, 62(4):353–363.

Grant P., Moody K.L., Hutcheon I.D., Phinney D.L., Andresen B.D., Russo R.E. Forensic analyses of suspect illicit nuclear material // *Journal of Forensics Science.* 1998, 43(3):680–688.

Grant P., Moody K.L., Hutchinson I.D., Russo R.E. Nuclear forensics in Law Enforcement // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 1998, 235:129–132.

Guide to inorganic analysis from the leaders in AA, ICP-OES and ICP-MS, Perkin-Elmer. Inc, (www.perkinelmer.com).

Ho W.F., Ng C.W., Cheung N.H. Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions: effect of laser wavelength // *Appl Spectrosc.* 1997, 51:87–91.

Hrdlička A., Prokeš L., Staňková A., Novotný K., Vítešnicková A., Kanický V., Otruba V., Kaiser J., Novotný J., Malina R., Páleníková K. Development of a remote laser-induced breakdown spectroscopy system for investigation of calcified tissue samples // *Applied Optics.* 2010, 49:16–20.

Huang J.S., Ke C.B., Huang L.S., Lin K.C. The correlation between ion production and emission intensity in the laser induced breakdown spectroscopy of liquid droplets // *Spectrochimica Acta. Part B.* 2002, 57:35–48.

Hughes R.W. LIBS – a new beryllium testing method. www.palagem.com, Articles, April 29, 2004.

Hybl J.D., Lithgow G.A., Buckley S.G. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection and Classification of Biological Aerosols // *Applied Spectroscopy.* 2003, 57(10):292A-303A; 1201–1316; 1207–1215(9).

Hybl J.D., Tysk S.M., Berry S.R., Jordan M.P. Laser-induced fluorescence-cued, laser-induced breakdown spectroscopy biological-agent detection // *Appl. Opt.* 2006, 45:8806–8814.

Juvé V, Portelli R., Boueri M., Baudelet M., Jin Yu. Space-resolved analysis of trace elements in fresh vegetables using ultraviolet nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochimica Acta. Part B,* 2008, 63:1047–1053.

Juvé V, Portelli R., Boueri M., Baudelet M., Yu J. Space resolved analysis of trace elements in fresh vegetables using ultraviolet nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochimica Acta. B.* 2008, 63:1047–1053.

Kroll E., Winnik F.M., Ziolo R.F. In situ preparation of nanocrystalline γ -Fe₂O₃ in iron(II) cross-linked alginate gels // *Chem Mater.* 1996, 8:1594–1596.

Kumar A., Yueh F., Miller T., Singh J.P. Detection of trace elements in liquids by laser-induced breakdown spectroscopy with a Meinhard nebulizer // *Appl Opt.* 2003, 42:6040–6046.

Kumar A., Yueh F.Y., Singh J.P., Burgess S. Characterization of malignant tissue cells by laser-induced breakdown spectroscopy // *Applied Optics.* 43:5399–5403.

Lacava L.M., Lacava Z.G.M., Da Silva M.F., Silva O., Chaves S.B., Azevedo R.B., Pelegrini F., Gansau C., Buske N., Sabolovic D., Morais P.C. Magnetic resonance of a dextran-coated magnetic fluid intravenously administered in mice // *Biophys. J.* 2001, 80:2483–2486.

Lazic V., Colao F., Fantoni R., Spizzichino V. Laser Induced Breakdown Spectroscopy in water: improvement of the detection threshold by signal processing // *Spectrochim Acta. B.* 2005, 60:1002–1013.

Lee W.B., Wu J.Y., Lee Y.I., Sneddon J. Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: A review of material approaches // *Applied Spectroscopy Review.* 2004, 39:27–97.

Lee Y.I., Song K., Sneddon J. Laser-induced breakdown spectrometry. New York, Huntington: Nova Science Publishers, 2000.

LIBS Elemental Database (www.arl.army.mil/wmrd/LIBS).

LIBS planetary science applications website from Los Alamos National Laboratory // <http://libs.lanl.gov/>

Lin S.Y., Ferg J., Biswas P., Enziweiler R., Boolchand P. Characterization of maghemite ferric oxide crystals processed by an aerosol technique // *J Magn Magn Mater.* 1996, 159:147–158.

Lo K.M., Cheung N.H. ArF laser-induced plasma spectroscopy for part-perbillion analysis of metal ions in aqueous solutions // *Appl Spectrosc.* 2002, 56:682–688.

Lopez-Moreno C., Amponsah-Manager K., Smith B.W., Gornushkin I.B., Omenetto N., Winefordner J.D. Quantitation of Low-alloy Steel Samples by Powerchip Laser Induced Breakdown Spectroscopy // *JAAS.* 2005, 20(6):552–556.

Lopez-Moreno C., Palanco S., Laserna J.J., DeLucia F., Miziolek A.W., Rose J., Walters R.A., Whitehouse A.I. Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces // *J Anal At Spectrom.* 2006, 21:55–60.

Mars Science Laboratory rover homepage from Jet Propulsion Laboratory // <http://www.jpl.nasa.gov>

Martin M.Z., Labbé N., André N., Harris R., Ebinger M., Wullschlegler S.D., Vass A.A. High resolution applications of laser-induced breakdown spectroscopy for environmental and forensic applications // *Spectrochimica Acta. B.* 2007, 62:1426–1432.

Melikechi N., Ding H., Rock S., Marcano O., Connolly D. Laser-induced breakdown spectroscopy of whole blood and other liquid organic compounds. Proceedings SPIE. 2008. 6863. P. 1–7.

Merdes D.W., Suhan J.M., Keay J.M., Hadka D.M., Bradley W.R. The investigation of laser-induced breakdown spectroscopy for detection of biological contaminants on surfaces // *Spectroscopy.* 2007, 22:28–38.

Miziolek A.W., Pallechi Vio, Schechter I. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. New York: Cambridge University Press, 2006.

Morel S., Leone N., Adam P., Amouroux J. Detection of Bacteria by Time-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // *Appl. Opt.* 2003, 42:6184–6191.

Morris R.V., Lauer H.V., Lawson C.A., Gibson E.K., Nace G.A., Stewart C. Spectral and other physicochemical properties of submicron powders of hematite (α -Fe₂O₃), maghemite (γ -Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄), goethite (α -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH) // *J Geophys Res.* 1985, 90:3126–3144.

Moskal T.M., Hahn D.W. On-line sorting of wood treated with chromated copper arsenate using laser-induced breakdown spectroscopy // *Applied Spectroscopy.* 2002, 56(10):1337–1344.

Munson C.A., De Lucia F.C., Piehler T., McNesby K.L., Miziolek A.W. Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants // *Spectrochimica Acta. B.* 2005, 60:1217–1224.

Müller K., Stege H. Evaluation of the analytical potential of LIBS for the analysis of historical glasses // *Archaeometry.* 2003, 45(3):421–433.

Naik R., Senaratne U., Powell N., Buc E.C., Tsoi G.M., Naik V.M., Vaishnav P.P., Wenger L.E. Magnetic properties of nanosized iron oxide particles precipitated in alginate hydrogels // *J Appl Phys.* 2005, 97:10J313-1–10J313-3.

Ng C.W., Ho W.F., Cheung N.H. Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions: effect of laser wavelength on plasma properties // *Appl Spectrosc.* 1997, 51(7):976–983.

- Noll R., Bette H., Brysch A., Kraushaar M., Mönch I., Peter L., Sturm V.* Laser-induced breakdown spectrometry – applications for production control and quality assurance in steel industry // *Spectrochimica Acta. Part B.* 2001, 56:637–649. doi:10.1016/S0584-8547(01)00214-2.
- Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J.* Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // *J Phys, D Appl Phys.* 2003, 36:167–181.
- Parigger C., Lewis J.W.* Measurements of sodium chloride concentration in water droplets using laser-induced plasma spectroscopy // *Appl Phys.* 1993, 12(1):163–173.
- Pearman W., Scaffidi J., Angel S.M.* Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in bulk aqueous solution with an orthogonal beam geometry // *Appl Opt.* 2003, 42:6085–6093.
- Pender J.E.* Laser-induced breakdown spectroscopy of aqueous solutions, Applications and matrix interference. University of South Carolina, 2004.
- Pini R., Siano S., Salimbeni R., Pasquimucci M., Miccio M.* Tests of laser cleaning on archeological metal artefacts // *J of Cultural Heritage.* 2000, 1:129–138.
- Poulain D.E., Alexander D.R.* Influences on concentration measurements of liquid aerosols by laser-induced breakdown spectroscopy // *Appl Spectrosc.* 1995, 49:569–579.
- Pouzar M., Ernohorský T., Prová M., Prokopáková P., Krejová A.* LIBS analysis of crop plants // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 2009, 24:953–957.
- Primmerman C.F.* Detection of Biological Agents // *Lincoln Laboratory J.* 2000, 12:3–31.
- Rai V.N., Rai A.K., Yueh F.-Y., Singh J.P.* Optical emission from laser-induced breakdown plasma of solid and liquid samples in the presence of a magnetic field // *Appl Opt.* 2003, 42:2085–2093.
- Rehse S.J., Mohaidat Q.I., Palchadhuri S.* Towards the clinical application of laser-induced breakdown spectroscopy for rapid pathogen diagnosis: the effect of mixed cultures and sample dilution on bacterial identification // *Applied Optics.* 2010, 49:27–35.
- Rehse S.J., Salimnia H., Misiolek A.W.* LIBS: an overview of recent progress and future potential for biomedical applications // *Journal of Medical Engineering & Technology.* 2012, 36(2):77–89.
- Rusak D.A., Castle B.C., Smith B.W., Winefordner J.D.* Fundamentals and application of laser induced breakdown spectroscopy // *Critical Reviews in Anal. Chem.* 1997, 27:257–290.
- Samek O., Beddows D.C., Kaiser J., Kulklevsky S.V., Liska M., Telle H.H., Young J.* Application of laser induced breakdown spectroscopy to in-situ analysis of liquid samples // *Opt Eng.* 2000, 39(8):2248–2262.
- Samek O., Lambert J., Hergenröder R., Lika M., Kaiser J., Novotný K., Kulklevsky S.* Femtosecond laser spectrochemical analysis of plant samples // *Laser Physics Letters.* 2006, 3:21–25.
- Santos D., Samad R.E., Trevizan L.C., Freitas A.Z., Vieira N.D., Krug F.J.* Evaluation of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of animal tissues // *Applied Spectroscopy.* 2008, 62:1137–1143.
- Schechter I.* Laser induced plasma spectroscopy: A review of recent advances // *Reviews in Analytical Chemistry.* 1997, 16:173–298.
- Schmidt N.E., Goode S.R.* Analysis of aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy of ion exchange membranes // *Appl Spectrosc.* 2002, 56:370–374.
- Sholten J.H., Teule J.M., Zafirooulos V., Heeren R.M.A.* Controlled laser cleaning of painted artworks using accurate beam manipulation and on-line LIBS detection // *J of Cultural Heritage.* 2000, 1:215–220.
- Siano S., Salimbeni R.* The Gate of Paradise: physical optimization of the laser cleaning approach // *Studies in Conservation.* 2001, 46:269–281.
- Singh J., Thakur S.* Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- Singh V.K., Rai A.K.* Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a review // *Lasers in Medical Science.* 2011, 26:673–687.
- Singh V.K., Rai A.K., Rai P.K., Jindal P.K.* Cross-sectional study of kidney stones by laser-induced breakdown spectroscopy // *Lasers in Medical Science.* 2009, 24:749–759.
- Singh V.K., Rai P.K., Rai A.K.* Variational study of the constituents of cholesterol stones by laser-induced breakdown spectroscopy // *Lasers in Medical Science.* 2009, 24:27–33.
- Singh V.K., Singh V., Rai A.K., Thakur S.N., Rai P.K., Singh J.P.* Quantitative analysis of gallstones using laser-induced breakdown spectroscopy // *Applied Optics.* 2008, 47:38–47.
- Smith R.L., Shiau R.J.* An industry evaluation of the reuse, recycling, and reduction of spent CCA wood products // *Forest Products Journal.* 1998, 48(2):44–48.
- Sneddon J., Lee Y.-I.* Novel and recent applications of elemental determination by laser-induced break-down spectroscopy // *Analytical letters.* 1999, 32:2143–2162.
- Snyder E.G., Munson C.A., Gottfried J.L., De Lucia F.C., Gullett B., Miziolek A.W.* Laser-induced breakdown spectroscopy for the classification of unknown powders // *Applied Optics.* 2008, 47:80–87.
- Sole J.* In situ K/Ar geochronology using simultaneous LIBS and noble gas mass spectrometry // In: *Goldschmitt Conference abstracts*, A881. jssole@geologia.unam.mx.
- Solo-Gabriele H., Townsend T.* Pilot scale evaluation of sorting technologies for CCA treated wood waste // *Waste Management and Research.* 2002, 20:290–301.
- Stratis N., Eland K.L., Angel S.M.* Dual-pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission // *Appl Spectrosc.* 2000, 54:1270–1274.
- Sturm V., Peter L., Noll R.* Steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet // *Appl. Spectroscopy.* 2000, 54:1275–1278.
- Sun Q., Tran M., Smith B.W., Winefordner J.D.* Zinc analysis in human skin by laser induced-breakdown spectroscopy // *Talanta.* 1999, 52:293–300.
- Taffe A., Schaurich D., Weritz F., Wilsch G.* Chloride and sulphate content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) // *Proc. Int. Conf. on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting (ICRRR).* Cape Town. 2005. P. 519–524.
- Thompson J.R., Wiens R.C., Barefield J.E., Vaniman D.T., Newsom H.E., Clegg S.M.* Remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Analyses of Dar al Gani 476 and Zagami Martian Meteorites // *Journal of Geophysical Research.* 2006, 111. doi: 1029/2005JE002578,2006.
- Trevizan L.C., Santos D., Samad R.E., Dias Vieira N., Nunes L.C., Rufini I.A., Krug F.J.* Evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials // *Spectrochimica Acta. B.* 2009, 64:369–377.

Tsoi G.M., Wenger L.E., Senaratne U., Tackett R.J., Buc E.C., Naik R., Vaishnav P.P., Naik V. Memory effects in a superparamagnetic γ -Fe₂O₃ system // *Phys Rev.* 2005, 72:014445-1–014445-8.

Uhl A., Loebe K., Kreuchwig L. Fast analysis of wood preservers using laser induced breakdown spectroscopy // *Spectrochimica Acta. B: Atomic Spectroscopy.* 2001, 56(6):795–806.

Vadillo J.M., Laserna J.J. Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool // *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy.* 2004, 59(2):147–156.

Vander R.L., Wal, Ticich T.M., West J.R., Householder P.A. Trace metal detection by laser-induced breakdown spectroscopy // *Appl Spectrosc.* 1999, 53:1226–1236.

Wachter J.R., Cremers D.A. Determination of uranium in solution using laser-induced breakdown spectroscopy // *Appl Spectrosc.* 1987, 41:1042–1048.

Weritz F., Ryahi S., Schaurich D., Taffe A., Wilsch G. Quantitative determination of sulfur content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochimica Acta. Part B.* 2005, 60(7–8):1121–1131.

Whitehouse A.I. Laser-induced breakdown spectroscopy and its application to the remote characterization of hazardous materials. www.spectroscopyeurope.com. 2006, 18(2).

Whitehouse A.I., Young J., Bothroyd I.M., Lawson S., Evans C.P., Wright J. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced

breakdown spectroscopy // *Spectrochim Acta. Part B.* 2001, 56:821–830.

Whitehouse A.I., Young J., Evans C.P. Extreme LIBS / In: LIBS-2002 Conference. Orlando, 2002.

Wilsch G., Weritz F., Schaurich D., Wiggenhauser H. Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy // *Construction in Building Materials.* 2005, 19. (10):724–730.

Winefordner J.D., Gornushkin I.B., Correll T., Gibb E., Smith B.W., Omenetto N. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 2004, 19:1061–1083.

www.optics.org, Nov 28, 2003. Homeland security drives LIBS forward.

Xian-Yun Liu, Wei-Jun Zhang Recent developments in biomedicine fields for laser induced breakdown spectroscopy // *J Biomedical Science and Engineering.* 2008, 1:147–151.

Yoza B., Arakaki A., Matsunaga T. DNA extraction using bacterial magnetic particles modified with hyperbranched polyamidoamine dendrimer // *J Biotechnol.* 2003, 101:219–228.

Yueh F.Y., Zheng H., Singh J.P., Burgess S. Preliminary evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy for tissue classification // *Spectrochimica Acta. B.* 2009, 64:1059–1067.

LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY IN ECOLOGY, BIOLOGY AND MEDICINE (REVIEW)

A.V. Agrafenin¹, P.V. Bezrukova²

¹ Scientific Research and Educational Center of Biomedical Technology,
All-Russia Institute of Medicinal and Aromatic Plants “VILAR”, Russian Academy of Science,
Grina str. 7/1, Moscow, 117216, Russia; e-mail: agrafenin@mail.ru

² Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Leninsky prospect 65/1, Moscow, 119991, Russia

ABSTRACT. Spectroscopy of plasma, produced by laser breakdown (LIBS, LIPS), received in the last decade a new impulse in connection with the development and serial production of mobile sources of laser radiation and portable broadband spectrographs with solid-state detectors, making possible to successfully realize the benefits of the method. The advantages of LIBS traditionally includes the ability to analyze both conductive and non-conductive materials with minimal sample preparation or even with the absence of such, a small sample mass (< 1 ug), scanning materials in 2 and 3 dimensions, as well as remote analysis at distances up to 100 m. LIBS may be easily combined with other methods of analysis, in particular with Raman spectroscopy, expanding the possibilities by combination of elemental and molecular analysis. The main tasks today are to develop certified techniques of quantitative analysis and to create reference standards, which has special requirements for uniformity and homogeneity due to the principal peculiarities of the analytical method. An integrated approach to the determination of trace elements would, in our opinion, not only to detect the existence of microelementoses or toxic pollution, but also to find quickly their possible natural and anthropogenic sources.

KEYWORDS: spectrometry, laser plasma, analysis, ecology, biology, medicine.

REFERENCES

Agrafenin A.V. // Trace Elements in Medicine (Moscow). 2012, 13(2):40 (in Russ).

Agrafenin A.V. // *Analitika i kontrol'.* 2007, 11(1):43–45 (in Russ).

- Agrafenin A.V.* [The expert examination of zinc and zinc alloys by atomic spectroscopy]. Moscow: EKTs MVD Rossii, 1991 (in Russ).
- Agrafenin A.V., Zorin Yu.V., Karlin I.P.* [Fundamentals of forensic examination of materials, substances and products]. Moscow: EKTs MVD Rossii, 1993 (in Russ).
- Buravlev Yu.M.* [Atomic emission spectrometry of metals and alloys]. Donetsk: DonNU, 2000 (in Russ).
- Duley W.* [Laser processing and analysis of materials]. Translated from English. Moscow: Mir, 1986 (in Russ).
- Korneev V.A., Agrafenin A.V., Zorin Yu.A., Odinochkina T.F.* [Standardless methods of quantitative emission spectral analysis in forensic investigations]. Moscow: EKTs MVD Rossii, 1989 (in Russ).
- Kosovets Yu.G., Stavrov O.D.* [Local laser spectral analysis in geology]. Moscow: Nedra, 1983 (in Russ).
- Letokhov V.S.* (ed.). [Laser analytical spectroscopy]. Moscow: Nauka, 1986 (in Russ).
- Marzuvanov V.L.* [Local spectral analysis of minerals]. Alma-Ata: Nauka, 1969 (in Russ).
- Menke G., Menke L.* [Introduction to laser microspectral analysis]. Translated from German. Moscow: Mir, 1968 (in Russ).
- Mitrichev V.S., Khrustalev V.N.* [Fundamentals of criminalistic investigation of materials, substances and products thereof]. Saint-Petersburg: Piter, 2003 (in Russ).
- Omenetto N.* (ed.). [Analytical laser spectroscopy]. Translated from English. Moscow: Mir, 1982 (in Russ).
- Petukh M.L., Yankovskiy A.A.* [Laser spectral analysis using the instrument "Korall-1"]. Minsk: IF AN BSSR, 1977 (in Russ).
- Protopopov O.D.* [By-layer analysis in methods for investigation of surfaces (according to the national and foreign press for 1975-1984)]. Moscow: TsNII "Elektronika", 1985 (in Russ).
- Rotman A.E., Skorobogatova I.P., Fomina L.L.* [Lokal spectral analysis]. Leningrad: LDNTP, 1970 (in Russ).
- Rudnevskiy N.K., Maksimov D.E., Demarin V.T., Mashin N.I.* [Spectral analysis of films and thin layers]. Gorky: GGU, 1986 (in Russ).
- Rudnevskiy N.K., Maksimov D.E., Tumanova A.N., Ryabchikova V.P.* [Laser microspectral analysis of metals and alloys]. Gorky: GGU, 1987 (in Russ).
- Sinitin Yu.B., Pyatova V.R.* [Pollution control using laser spectrographic microanalysis: an overview]. Vol. I. Moscow: ZAO Geoinformmark, 1993 (in Russ).
- Sinityn Yu.B., Pyatova V.N.* [Analytical capabilities, peculiarities and problems of the local laser emission spectral analysis]. Moscow, 1988 (in Russ).
- Surmenko Ye.L., Tuchin V.V., Sokolova T.N.* // *Lazernaya meditsina*. 2007, 11(2):44–48 (in Russ).
- Sukhov L.T.* [Laser spectral analysis (physical principles)]. Novosibirsk: Nauka, 1990 (in Russ).
- Khrustalev V.N., Mitrichev V.S.* [Fundamentals of criminalistic investigation of materials, substances and products thereof]. Saratov, 2003 (in Russ).
- Shelpakova I.R., Yudelevich I.G., Ayunov B.M.* [By-layer analysis of electronic materials]. Novosibirsk: Nauka, 1984 (in Russ).
- Adamson M., Rehse S.J.* // *Applied Optics*. 2007, 46:5844–5852.
- Agrafenin A., Silkis E., Skripkin A.* // Proc. Conf. EMSLIBS-2003, Hersonissos, Crete, Greece.
- Agrafenin A.V.* // LIBS-2004. Torremolinos. 2004.
- Amponsah-Manager K., Omenetto N., Smith B.W., Gornushkin I.B., Winefordner J.D.* // *JAAS*. 2005, 20(6):544–551.
- Amundson W.D.* Melting Glass in the Advanced Materials Processing Lab-Why more than how, Course taught to new employees of the melting lab at Corning, Inc. Corning, NY 14831.
- Aragón C., Aguilera J.A.* // *Spectrochimica Acta. B*. 2008, 63:893–916.
- Arca G., Ciucci A., Palleschi V., Rastelli S., Tognoni E.* // *Appl Spectrosc.* 1997, 51:1102–1105.
- Archontaki H.A., Crouch S.R.* // *Appl Spectrosc.* 1988, 42:741–746.
- Babes L., Denzoit B., Tonguy G., Jueune J.J., Jalet P.* // *J Colloid Interface Sci.* 1999, 212:474–482.
- Baley D.S., Smith R.L., Araman P.A.* // *Wood and Fiber Science*. 2004, 36(2):278–288.
- Balzer H., Höhne M., Noll R., Sturm V.* // *Anal Bioanal Chem.* 2006, 385:225–233.
- Baudelet M., Boueri M., Yu J., Mao X., Mao S.S., Russo R.* // *Proceedings SPIE*. 2009, 7214, 72140J.
- Baudelet M., Guyon L., Yu J., Wolf J.-P., Amodeo T., Frejafon E., Laloi P.* // *Journal of Applied Physics*. 2006, 99:084701–084701–9.
- Baudelet M., Yu J., Bossu M., Jovelet J., Wolf J.-P., Amodeo T., Frejafon E., Laloi P.* // *Applied Physics Letters*. 2006, 89:163903–163903–3.
- Beddows D.C.S., Samek O., Liska M., Telle H.H.* // *Spectrochim Acta. Part B*. 2002, 57:1461–1471.
- Beldjilali S., Borivent D., Mercadier L., Mothe E., Clair G., Hermann J.* // *Spectrochimica Acta. B*. 2010, 65:727–733.
- Berman L.M., Wolf P.J.* // *Appl Spectrosc.* 1998, 52:438–443.
- Berry C.C., Curtis A.S.G.* // *J Phys, D Appl Phys*. 2003, 36:198–206.

- Berry C.C., Wells S., Charles S., Curtis A.S.G. // *Biomaterials*. 2003, 24:4551–4557.
- Bette H., Noll R. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2004, 37:1281–1288.
- Body D., Chadwick B.L. // *Spectrochimica Acta. B. Atomic Spectroscopy*. 2001, 56(6):725–736.
- Brown E., Rehse S.J. // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2007, 62:1475–1483.
- Caceres J.O., Tornero L.J., Telle H.H., Gonzalez Urena A. // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2001, 56:831–838.
- Charfi B., Harith M.A. // *Spectrochim. Acta. B*. 2002, 57:1141–1153.
- ChemCam LIBS instrument description from Jet Propulsion Laboratory // <http://msl-scicorner.jpl.nasa.gov/Instruments/ChemCam/>
- Cheung N.H., Ng C.W., Ho W.F., Yeung E.S. // *Appl Surf. Sci.* 1998, 127–129:274–277.
- Cheung N.H., Yeung E.S. // *Appl Spectrosc.* 1993, 47:882–886.
- Cooper P.A. // *Proc. Environmental Considerations in Manufacture, Use, and Disposal of Preservative-Treated Wood*. Madison. 1993: 45–57.
- Corsi M., Cristoforetti G., Hidalgo M., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., Vallebona C. // *Applied Optics*. 2003, 42:6133–6137.
- Cremers D.A., Radziemski L.J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* London: John Wiley & Sons, 2006.
- Dockery R., Pender J.E., Goode S.R. // *Appl Spectrosc.* 2005, 59:252–257.
- El-Hussein A., Kassem A.K., Ismail H., Harith M.A. // *Talanta*. 2010, 82:495–501.
- Eppler A., Cremers D., Hickmott D., Ferris M., Koskelo A. // *Appl Spectrosc.* 1996, 50:1175–1181.
- Essien M., Radziemski L.J., Sneddon J. // *J Anal. Atom. Spectrom.* 1988, 3:985–988.
- ExoMars mission homepage from the European Space Agency // <http://exploration.esa.int/mars/>
- Fang X., Ahmad S.R., Mayo M., Iqbal S. // *Lasers in Medical Science*. 2005, 20:132–137.
- Fichet P., Mauchien, Wagner J.-F., Moulin C. // *Anal Chim. Acta*. 2001, 429:269–278.
- Fichet P., Menu D., Brennetot R., Vors E., Rivoallan A. // *Appl Opt.* 2003, 42:6029–6035.
- Fichet P., Toussaint A., Wagner J.F. // *Appl Phys.* 1999, 69:591–592.
- Galiová M., Kaiser J., Novotný K., Samek O., Reale L., Malina R., Páleníková K., Liska M., Cudek V., Kanický V., Otruba V., Poma A., Tucci A. // *Spectrochimica Acta. B*. 2007, 62:1597–1605.
- Gondal M.A., Hussain T. // *Talanta*. 2007, 71:73–80.
- Gornushkin B., Amponsah-Manager K., Smith B.W., Omenetto N., Winefordner J.D. // *Applied Spectroscopy*. 2004, 58(7):762–769.
- Gottfried J.L. // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2011, 400:3289–3301.
- Gottfried J.L., De Lucia F.C., Munson C.A., Miziolek A.W. // *Spectrochimica Acta. B*. 2007, 62:1405–1411.
- Gottfried J.L., De Lucia Jr F.C., Munson Ch.A., Miziolek A.W. // *Appl Spectrosc.* 2008, 62(4):353–363.
- Grant P., Moody K.L., Hutcheon I.D., Phinney D.L., Andresen B.D., Russo R.E. // *Journal of Forensics Science*. 1998, 43(3):680–688.
- Grant P., Moody K.L., Hutchinson I.D., Russo R.E. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1998, 235:129–132.
- Guide to inorganic analysis from the leaders in AA, ICP-OES and ICP-MS, Perkin-Elmer. Inc, (www.perkinelmer.com).
- Ho W.F., Ng C.W., Cheung N.H. // *Appl Spectrosc.* 1997, 51:87–91.
- Hrdlička A., Prokeš L., Staňková A., Novotný K., Vítěšnicková A., Kanický V., Otruba V., Kaiser J., Novotný J., Malina R., Páleníková K. // *Applied Optics*. 2010, 49:16–20.
- Huang J.S., Ke C.B., Huang L.S., Lin K.C. // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2002, 57:35–48.
- Hughes R.W. LIBS – a new beryllium testing method. www.palagem.com, Articles, April 29, 2004.
- Hybl J.D., Lithgow G.A., Buckley S.G. // *Applied Spectroscopy*. 2003, 57(10):292A-303A; 1201–1316; 1207–1215(9).
- Hybl J.D., Tysk S.M., Berry S.R., Jordan M.P. // *Appl. Opt.* 2006, 45:8806–8814.
- Juvé V., Portelli R., Boueri M., Baudelet M., Jin Yu. // *Spectrochimica Acta. Part B*, 2008, 63:1047–1053.
- Juvé V., Portelli R., Boueri M., Baudelet M., Yu J. // *Spectrochimica Acta. B*. 2008, 63:1047–1053.
- Kroll E., Winnik F.M., Ziolo R.F. // *Chem Mater*. 1996, 8:1594–1596.
- Kumar A., Yueh F., Miller T., Singh J.P. // *Appl Opt.* 2003, 42:6040–6046.
- Kumar A., Yueh F.Y., Singh J.P., Burgess S. // *Applied Optics*. 43:5399–5403.
- Lacava L.M., Lacava Z.G.M., Da Silva M.F., Silva O., Chaves S.B., Azevedo R.B., Pelegrini F., Gansau C., Buske N., Sabolovic D., Morais P.C. // *Biophys. J*. 2001, 80:2483–2486.
- Lazic V., Colao F., Fantoni R., Spizzichino V. // *Spectrochim Acta. B*. 2005, 60:1002–1013.
- Lee W.B., Wu J.Y., Lee Y.I., Sneddon J. // *Applied Spectroscopy Review*. 2004, 39:27–97.

- Lee Y.I., Song K., Sneddon J.* Laser-induced breakdown spectrometry. New York, Huntington: Nova Science Publishers, 2000.
- LIBS Elemental Database (www.arl.army.mil/wmrd/LIBS).
- LIBS planetary science applications website from Los Alamos National Laboratory // <http://libs.lanl.gov/>
- Lin S.Y., Ferg J., Biswas P., Enziweiler R., Boolchand P.* // *J Magn Magn Mater.* 1996, 159:147–158.
- Lo K.M., Cheung N.H.* // *Appl Spectrosc.* 2002, 56:682–688.
- Lopez-Moreno C., Amponsah-Manager K., Smith B.W., Gormushkin I.B., Omenetto N., Winefordner J.D.* // *JAAS.* 2005, 20(6):552–556.
- Lopez-Moreno C., Palanco S., Laserna J.J., DeLucia F., Miziolek A.W., Rose J., Walters R.A., Whitehouse A.I.* // *J Anal At Spectrom.* 2006, 21:55–60.
- Mars Science Laboratory rover homepage from Jet Propulsion Laboratory // <http://www.jpl.nasa.gov>
- Martin M.Z., Labbé N., André N., Harris R., Ebinger M., Wullschlegler S.D., Vass A.A.* // *Spectrochimica Acta. B.* 2007, 62:1426–1432.
- Melikechi N., Ding H., Rock S., Marcano O., Connolly D.* // *Proceedings SPIE.* 2008, 6863:1–7.
- Merdes D.W., Suhan J.M., Keay J.M., Hadka D.M., Bradley W.R.* // *Spectroscopy.* 2007, 22:28–38.
- Miziolek A.W., Palleschi V., Schechter I.* Laser Induced Breakdown Spectroscopy. New York: Cambridge University Press, 2006.
- Morel S., Leone N., Adam P., Amouroux J.* // *Appl. Opt.* 2003, 42:6184–6191.
- Morris R.V., Lauer H.V., Lawson C.A., Gibson E.K., Nace G.A., Stewart C.* // *J Geophys Res.* 1985, 90:3126–3144.
- Moskal T.M., Hahn D.W.* // *Applied Spectroscopy.* 2002, 56(10):1337–1344.
- Munson C.A., De Lucia F.C., Piehler T., McNesby K.L., Miziolek A.W.* // *Spectrochimica Acta. B.* 2005, 60:1217–1224.
- Naik R., Senaratne U., Powell N., Buc E.C., Tsoi G.M., Naik V.M., Vaishnav P.P., Wenger L.E.* // *J Appl Phys.* 2005, 97:10J313-1–10J313-3.
- Ng C.W., Ho W.F., Cheung N.H.* // *Appl Spectrosc.* 1997, 51(7):976–983.
- Noll R., Bette H., Brysch A., Kraushaar M., Mönch I., Peter L., Sturm V.* // *Spectrochimica Acta. Part B.* 2001, 56:637–649. doi:10.1016/S0584-8547(01)00214-2.
- Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J.* // *J Phys, D Appl Phys.* 2003, 36:167–181.
- Parigger C., Lewis J.W.* // *Appl Phys.* 1993, 12(1):163–173.
- Pearman W., Scaffidi J., Angel S.M.* // *Appl Opt.* 2003, 42:6085–6093.
- Pender J.E.* Laser-induced breakdown spectroscopy of aqueous solutions, Applications and matrix interference. University of South Carolina, 2004.
- Pini R., Siano S., Salimbeni R., Pasquinucci M., Miccio M.* // *J of Cultural Heritage.* 2000, 1:129–138.
- Poulain D.E., Alexander D.R.* // *Appl Spectrosc.* 1995, 49:569–579.
- Pouzar M., Ernohorský T., Prová M., Prokopáková P., Krejová A.* // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 2009, 24:953–957.
- Primmerman C.F.* // *Lincoln Laboratory J.* 2000, 12:3–31.
- Rai V.N., Rai A.K., Yueh F.-Y., Singh J.P.* // *Appl Opt.* 2003, 42:2085–2093.
- Rehse S.J., Mohaidat Q.I., Palchauthuri S.* // *Applied Optics.* 2010, 49:27–35.
- Rehse S.J., Salimnia H., Miziolek A.W.* // *Journal of Medical Engineering & Technology.* 2012, 36(2):77–89.
- Rusak D.A., Castle B.C., Smith B.W., Winefordner J.D.* // *Critical Reviews in Anal. Chem.* 1997, 27:257–290.
- Samek O., Beddows D.C., Kaiser J., Kukhlevsky S.V., Liska M., Telle H.H., Young J.* // *Opt Eng.* 2000, 39(8):2248–2262.
- Samek O., Lambert J., Hergenröder R., Lika M., Kaiser J., Novotný K., Kukhlevsky S.* // *Laser Phys Lett.* 2006, 3:21–25.
- Santos D., Samad R.E., Trevizan L.C., Freitas A.Z., Vieira N.D., Krug F.J.* // *Appl Spectrosc.* 2008, 62:1137–1143.
- Schechter I.* // *Reviews in Analytical Chemistry.* 1997, 16:173–298.
- Schmidt N.E., Goode S.R.* // *Appl Spectrosc.* 2002, 56:370–374.
- Sholten J.H., Teule J.M., Zafirooulos V., Heeren R.M.A.* // *J of Cultural Heritage.* 2000, 1:215–220.
- Siano S., Salimbeni R.* // *Studies in Conservation.* 2001, 46:269–281.
- Singh J., Thakur S.* Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- Singh V.K., Rai A.K.* // *Lasers in Medical Science.* 2011, 26:673–687.
- Singh V.K., Rai A.K., Rai P.K., Jindal P.K.* // *Lasers in Medical Science.* 2009, 24:749–759.
- Singh V.K., Rai P.K., Rai A.K.* // *Lasers in Medical Science.* 2009, 24:27–33.
- Singh V.K., Singh V., Rai A.K., Thakur S.N., Rai P.K., Singh J.P.* // *Applied Optics.* 2008, 47:38–47.
- Smith R.L., Shiau R.J.* // *Forest Products Journal.* 1998, 48(2):44–48.

- Sneddon J., Lee Y.-I.* // Analytical letters. 1999, 32:2143–2162.
- Snyder E.G., Munson C.A., Gottfried J.L., De Lucia F.C., Gullett B., Miziolek A.W.* // Applied Optics. 2008, 47:80–87.
- Sole J.* // Goldschmitt Conference abstracts, A881.
- Solo-Gabriele H., Townsend T.* // Waste Management and Research. 2002, 20:290–301.
- Stratis N., Eland K.L., Angel S.M.* // Appl Spectrosc. 2000, 54:1270–1274.
- Sturm V., Peter L., Noll R.* // Appl. Spectroscopy. 2000, 54:1275–1278.
- Sun Q., Tran M., Smith B.W., Winefordner J.D.* // Talanta. 1999, 52:293–300.
- Taffe A., Schaurich D., Weritz F., Wilsch G.* // Proc Int Conf on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting (ICCRRR). Cape Town. 2005, 519–524.
- Thompson J.R., Wiens R.C., Barefield J.E., Vaniman D.T., Newsom H.E., Clegg S.M.* // Journal of Geophysical Research. 2006, 111. doi: 1029/2005JE002578, 2006.
- Trevizan L.C., Santos D., Samad R.E., Dias Vieira N., Nunes L.C., Rufini I.A., Krug F.J.* // Spectrochimica Acta. B. 2009, 64:369–377.
- Tsoi G.M., Wenger L.E., Senaratne U., Tackett R.J., Buc E.C., Naik R., Vaishnava P.P., Naik V.* // Phys Rev. 2005, 72:014445-1–014445-8.
- Uhl A., Loebe K., Kreuchwig L.* // Spectrochimica Acta. B: Atomic Spectroscopy. 2001, 56(6):795–806.
- Vadillo J.M., Laserna J.J.* // Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 2004, 59(2):147–156.
- Vander R.L., Wal, Ticich T.M., West J.R., Householder P.A.* // Appl Spectrosc. 1999, 53:1226–1236.
- Wachter J.R., Cremers D.A.* // Appl Spectrosc. 1987, 41:1042–1048.
- Weritz F., Ryahi S., Schaurich D., Taffe A., Wilsch G.* // Spectrochimica Acta. Part B. 2005, 60(7–8):1121–1131.
- Whitehouse A.I.* // www.spectroscopyeurope.com. 2006, 18(2).
- Whitehouse A.I., Young J., Botheroyd I.M., Lawson S., Evans C.P., Wright J.* // Spectrochim Acta. Part B. 2001, 56:821–830.
- Whitehouse A.I., Young J., Evans C.P.* Extreme LIBS / In: LIBS-2002 Conference. Orlando, 2002.
- Wilsch G., Weritz F., Schaurich D., Wiggenhauser H. y* // Construction in Building Materials. 2005, 19. (10):724–730.
- Winefordner J.D., Gornushkin I.B., Correll T., Gibb E., Smith B.W., Omenetto N.* // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2004, 19:1061–1083.
- www.optics.org, Nov 28, 2003. Homeland security drives LIBS forward.
- Xian-Yun Liu, Wei-Jun Zhang* // J Biomedical Science and Engineering. 2008, 1:147–151.
- Yoza B., Arakaki A., Matsunaga T.* // J Biotechnol. 2003, 101:219–228.
- Yueh F.Y., Zheng H., Singh J.P., Burgess S.* // Spectrochimica Acta. B. 2009, 64:1059–1067.