

УДК: 661.11: 546.55/.59: 546.7

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ

Н.Ю. Головченко¹, С.Х. Акназаров^{1,2}¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби,²Институт проблем горения, Казахстан, 050012, Алматы, ул. Богенбай батыра, 172, E-mail: teya86@mail.ru**Аннотация**

Экспериментально изучены возможности плазмохимического метода анализа основанного на воздействии лазерного излучения с модуляцией добротности на поверхность сложных химических соединений. Приведены аналитические характеристики плазмохимического лазерного метода на примере изучения химического состава вольфрам содержащих образцов.

Ключевые слова: вольфрам, анализ, лазер, плазма, химия

Введение

С развитием лазерной техники, исследователи все чаще используют новый инструментарий – световые импульсы длительностью нано, пико и фемтосекунд [1] для изучения состава сложных химических соединений. Химический состав исследуют в широком интервале условий: температуры, давления, фазового состояния вещества, а также при фазовых превращениях веществ, воздействии света, проникающего излучения, магнитного и электрического полей и т.д.

В настоящее время разработан богатый арсенал физических методов и приемов исследования как медленных, так и быстрых превращений частиц (до 10^{-12} с).

Регистрацию химического состава обычно осуществляют спектроскопическими методами. Одной из принципиальных трудностей при применении этих методов является проблема правильности анализа [1,2]. Эта проблема тесно связана с проблемой адекватного эталонирования исследуемых образцов и сложностью их дозирования [2-7].

Для развития количественных теорий взаимодействия лазерного излучения с веществом требуется изучить механизм управления лазерной эрозии и процесс формирования плазменных факелов, которые образуются над поверхностью пробы.

Метод лазерного анализа по спектрам эмиссии лазерной эрозионной плазмы (ЛЭП) перспективен при изучении состава сложных природных соединений.

Осуществляется локальный нагрев, плавление, испарение и перевод в состояние плазмы тонкого поверхностного слоя вещества.

Размер и форма кратера, количество, фазовый состав и параметры плазменного факела зависят от соотношения многих факторов: энергии E_u , длительности τ_u и плотности мощности лазерного импульса q_u , химических и физических свойств, структурных особенностей облучаемого образца [4-12].

В общем случае основными характеристиками воздействия лазерного луча на природные соединения могут служить значение массы плазменного сгустка (m), глубина (ℓ_k) и диаметр (d_k) кратера.

Они зависят от соотношения следующих основных параметров:

- энергия (E_u), длительность импульса (τ_u) и плотность потока лазерного луча (q_u);
- частота импульсов (f_u);
- удельная энергия превращения материала в жидкость ($g_{ж}$) и пар (g_n);
- плотность материала (ρ);
- коэффициент поглощения лазерного луча (μ);
- коэффициент теплопроводности (α);
- линейных геометрических размеров ($R = d_n / d$) кратера (d) и диаметра луча лазера (d_n).

Таким образом, зависимость, например, массы плазменного сгустка от перечисленных параметров весьма сложна и может быть представлена как функция:

$$m = F(E_u, \tau_u, q_u, f_u, g_{ж}, g_n, \rho, \mu, d, R) \quad (1)$$

Аналогичная зависимость может быть записана для глубины и диаметра кратера [7].

Результаты и обсуждение

Свойства лазерной плазмы с модуляцией добротности

При взаимодействии лазерного луча с химическими соединениями характер плазменного факела зависит от значения q_u на поверхности образца и определяется режимом генерации лазерного излучения (E_u, τ_u, f_u) . Изменение этих величин служит эффективным механизмом управления процессом формирования ЛЭП, динамическими и спектральными

характеристиками плазменного факела. Для большинства химических соединений процессы разрушения вещества и перевод его в газообразное состояние начинаются при плотности потока лазерного луча $q_u = 10^5 \dots 10^6$ Вт/см².

При постоянной фокусировке лазерного излучения дальнейшее увеличение плотности потока лучше осуществлять сокращением его длительности τ_u .

В таблице 1 представлены характеристики воздействия одиночных импульсов лазерного излучения на образец.

Таблица 1 Характеристики воздействия лазерного луча

Характеристики воздействия лазерного луча	Режим с модуляцией добротности лазерного излучения ($E_u \sim 0,1 \div 1,0$ Дж, $\tau_u \sim 10^{-8} \div 10^{-12}$ с, $f_u = 2$ Гц, $q_u \sim 10^9 \div 10^{10}$ Вт/см ²)
Форма кратера	Диаметр больше глубины, от материала мишени зависит в меньшей степени
Масса факела	$10^{-10} \div 10^{-7}$ г
Форма факела	Низкий, упорядоченный, в определенных условиях в виде тороидального кольца
Состав факела	Газообразная, однократно ионизованная фаза. Селективность в испарении не отмечается
Температура плазмы	$\sim 10^4 \div 10^6$ К
Спектр: единичная экспозиция многократная экспозиция	Интенсивность линии слабая, фон слабый Интенсивность линии возрастает пропорционально числу экспозиций, фон остается без изменений

При увеличении плотности потока лазерного луча реализуется плазменный эрозионный процесс для нано, пико и фемтосекундных импульсов. Процесс происходит взрывообразно с полной атомизацией и однократной ионизацией всех элементов в плазме [8].

Процесс с коротким импульсом малой энергии, но большой плотности мощности, приводит:

- к уменьшению массы плазменного образования за счет уменьшения прежде всего глубины кратера;
- к большей степени атомизации и ионизации за счет перехода к режиму так называемого плоского развитого испарения;
- к уменьшению влияния химического состава и физических свойств матрицы на результаты анализа;
- к лучшему наклону калибровочных графиков (до 45°);

- к более высоким температурам образующейся плазмы (до $5 \cdot 10^4$ К и более), т.е. к снижению пределов обнаружения элементов.

Использование режима с быстрой модуляцией добротности ($\tau_u \sim 10^{-8} \div 10^{-12}$ с) создает условия, когда фронт распространения плазменного образования (газообразной фазы) может значительно опережать фронт неатомизированной (конденсированной) фазы. Этот факт позволяет анализировать сложные химические соединения с низкими пределами обнаружения. В его основе лежит возможность пространственной и временной селекции излучения ЛЭП. Кроме того, использование коротких импульсов малой энергии позволяет реализовать большую частоту актов воздействия лазерных импульсов, что приводит к лучшей воспроизводимости результатов анализа [11-14].

Применяя модуляцию добротности лазера можно добиться увеличения плотности

мощности луча, т.е. уменьшить длительность импульса при одной и той же энергии накачки. Это приводит к уменьшению массы плазмен-

ного сгустка за счет уменьшения глубины кратера.

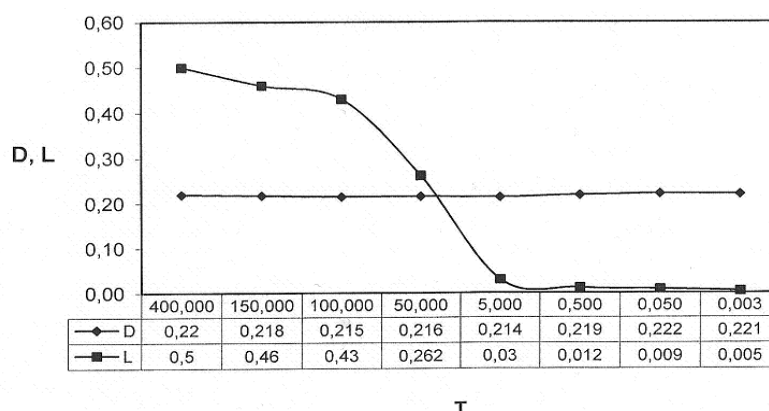


Рис. 3 – Зависимость диаметра d_k и глубины l_k кратера от длительности τ_u импульса излучения

Глубина кратера пропорциональна величине $\sqrt{\tau_u}$. При плотности потока $q_u > 10^9$ Вт/см² удастся разрушить практически любое вещество. При уменьшении длительности импульса происходит перераспределение вклада конденсированной и паровой фаз в балансе продуктов плазменного факела.

Первичный акт поглощения энергии ($q_u \sim 10^{10}$ Вт/см²) происходит в электронной системе, поэтому сначала возникает сильное различие между электронной температурой T_e и температурой решетки T_p . Процесс передачи энергии в решетке включает в себя целый ряд этапов релаксации, финальной стадией которых является образование на поверхности образца однократно ионизованной плазмы. В дальнейшем происходит поглощение лазерной энергии и значительному разогреву плазмы. Из-за большого градиента давления вещество выбрасывается с облученной поверхности, происходит взрывообразное газодинамическое расширение плазменного сгустка. Количество выброшенной плазмы при нано, пико и фемтосекундном импульсе лазерного луча составляет единицы и менее микрограмм.

Температура поверхности образца за время порядка 10^{-10} с возрастает до $T_0 = W/k$. При этом вещество начинает расширяться в полностью диссоциированном состоянии, все атомы практически однократно ионизованы. Отсутствие энтропийной составляющей, т.е. фазы жидкого расплава в продуктах лазерной плазмы, приводит к уменьшению

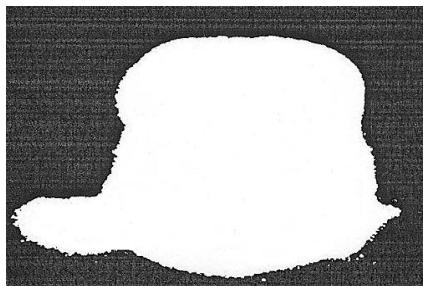
влияния химического состава и физических свойств матрицы на результаты анализа.

Режим облучения образцов короткими импульсами ($\sim 10^{-8} \div 10^{-12}$ с) приводит к лучшему наклону градуировочных графиков (до 45°) и обеспечивает анализ тонких поверхностных

слоев менее 0,1 мкм. При многократном воздействии лазерного луча с частотой 2 Гц на поверхность образца обеспечивается поражение на большую глубину ~ 100 мкм [15,16].

Принципиальной особенностью применения ЛЭП является ее импульсный характер. В любой точке плазменного факела плотность ионов, электронов и нейтральных атомов, а также энергия их направленного движения есть функция времени [7]. При нано, пико и фемтосекундных импульсах воздействия лазерного луча на поверхность образца достигаются высокие температуры плазмы (до $2 \dots 5 \cdot 10^6$ К) в атмосфере воздуха. Это способствует снижению пределов обнаружения элементов. Плазменные образования в этом случае имеют вполне закономерную, упорядоченную пространственно-временную структуру факелов.

Установленная возможность формирования плазменного облака в виде вихревого тороида (кольцо), которое движется по законам квазиупругого тела, представляет значительный интерес для управления процессом формирования и развития ЛЭП в атмосфере воздуха (Рис. 4).

Рис. 4 Профиль плазмы вещества с электрооптической модуляцией добротности, $\tau_u = 30$ нс.

Начальные параметры лазерной плазмы во многом определяют ее дальнейшее развитие. Можно получить выражения для оценки внутренней энергии, плотности и массы горячего ядра лазерной плазмы в зависимости от мощности излучения и начального размера плазменного сгустка.

Пространственно-временная селекция излучения ЛЭП позволяет выбрать оптимальную зону для получения спектральной информации.

Оптимальной зоной свечения плазменного факела является зона, отстоящая от поверхности образца на расстоянии порядка не менее 10 диаметров кратера разрушения. Такое расстояние от зоны воздействия позволяет устранить влияние непрерывного фона при накоплении аналитического сигнала [11].

В таблице 2 представлены результаты фотометрирования аналитических линий, полученных при воздействии излучения рубинового лазера ($\lambda = 694,3$ нм, $E_u = 1,0$ Дж, $\tau_u = 20$ нс, $f_u = 2$ Гц).

Детектирование сигнала эмиссии проводили на расстояниях порядка ~ 10 диаметров кратера от поверхности образца [17]. В качестве образца использовали бедные вольфрам содержащие руды и отходы производства, содержащие вольфрам (лом).

Результаты анализа свидетельствуют о достаточно четкой зависимости увеличения интенсивности аналитического сигнала от числа актов лазерного воздействия на образец. Относительное отклонение измерений для всех компонентов, входящих в состав анализируемого образца, составляет не более 0,04.

Таблица 2 – Зависимость интенсивности аналитических линий определяемых элементов от числа импульсов лазерного воздействия

Линии элементов, нм	Содержание, %	Интенсивность линий при 60 импульсах, в условных ед.	Интенсивность линий при 120 импульсах, в условных ед.	Отношение интенсивностей	Отношение числа импульсов
Fe 290,191	45,24	98	201	2,05	2
Co 345,351	0,1224	50	99	1,98	2
Ni 341,477	0,0628	26	54	2,07	2
Cu 327,396	0,0286	49	101	2,06	2

В основу методики положена экспериментально установленная (Таблица 2) зависимость прямо пропорционального увеличения величины аналитического сигнала от числа импульсов лазерного воздействия на образец (Рис. 5):

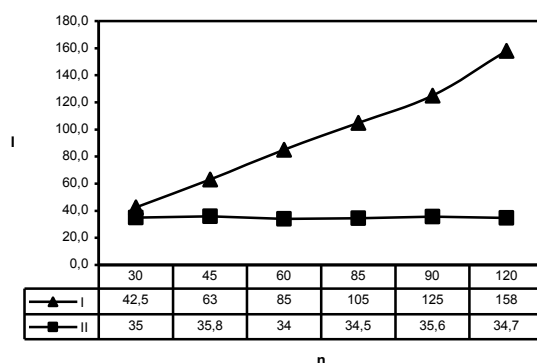
$$I_n = \sum_{i=1}^n I_i = n \cdot I_o \quad (2),$$

где I_n - величина суммарного аналитического сигнала, накопленного в результате серии

одиночных актов возбуждения спектра I_o ; n - число актов импульсного воздействия в серии.

Это равенство выражает универсальность метода, так как оно справедливо для всех элементов в широком диапазоне изменения их концентраций:

$$0 < C_x \leq 100 \% . \quad (3)$$



I – логарифм почернения линии кобальта;
 II – фон вблизи линии, отвечающей содержанию $10^{-3}\%$

Рис.5 – Зависимость интенсивности I аналитической линии Co (345,351 nm) от числа лазерных импульсов n

Связь между величиной аналитического сигнала I_x и значением концентрации элемента C_x в пробе, при соблюдении адекватности условий эксперимента для всей серии лазерных импульсов, можно представить в виде:

$$I_x = \alpha(q_u)_x \cdot \sigma(\tau_u)_x \cdot n_x \cdot C_x, \quad (4)$$

где $\alpha(q_u)_x$ – коэффициент, характеризующий условия возбуждения спектра;

$\sigma(\tau_u)_x$ – коэффициент, характеризующий условия регистрации аналитического сигнала.

Сравнивая интенсивность от анализируемого образца (I_x) и эталона ($I_{\text{э}}$) при выполнении $\alpha(q_u)_x = \alpha(q_u)_{\text{э}}$ и $\sigma(\tau_u)_x = \sigma(\tau_u)_{\text{э}}$ для пробы и эталона можно однозначно определить содержание C_x искомого химического элемента по формуле:

$$C_x = (I_x / I_{\text{э}}) \cdot (n_{\text{э}} / n_x) \cdot C_{\text{э}} \quad (5)$$

где $(I_x / I_{\text{э}})$ – отношение интегральных интенсивностей спектральной линии элемента в пробе и эталоне;

$(n_{\text{э}} / n_x)$ – отношение числа импульсов воздействия на эталонный образец с содержанием элемента $C_{\text{э}}$ к числу импульсов воздействия на пробу.

В случае фотоэлектрической регистрации, накапливая сигналы, как от исследуемого образца, так и от эталона, анализ сводится к

подсчету числа импульсов лазерного воздействия на пробу и эталон, необходимых для выполнения равенства аналитических сигналов $I_x = I_{\text{э}}$, т.е.:

$$C_x = (n_{\text{э}} / n_x) \cdot C_{\text{э}} \quad (6)$$

Точность определения искомой концентрации C_x зависит от степени выполнения равенства $I_x = I_{\text{э}}$. В первом приближении можно записать:

$$\sum_{i=1}^n I_{x_i} - \sum_{j=1}^k I_{\text{э}_j} \cong \Delta I / (n + k), \quad (7)$$

где $\Delta I = (I_x - I_{\text{э}})$ – разность одиночных аналитических сигналов полученных от элемента образца и эталона.

Высокая точность достигается при $\Delta I \rightarrow 0$ или при $(n + k) \rightarrow \infty$. Следовательно, точность определения можно задавать числом актов лазерного воздействия на образец.

Учитывая вышеизложенное, нами был проведен анализ вольфрам содержащих проб плазмохимическим методом.

Вольфрам широко применяется в современной технике и ряде сплавов. 80 % вырабатываемого вольфрама идет на легирование стали, твердые сплавы на основе карбида вольфрама, износостойкие и жаропрочные сплавы. Значительная доля ферровольфрамовых концентратов используется в производстве специальных сталей [18]. В состав широко

применяемых быстрорежущих сталей входит от 9 до 24 % W; 3,8-4,6 % Cr; 1-5 % V; 4-10 % Co; 0,7-1,5 C. Отличительная особенность быстрорежущей стали состоит в ее способности самозакаливаться на воздухе и при высокой температуре упрочняющего отпуска (700-800 °C), благодаря которой она сохраняет высокую твердость и износостойкость до 600-650 °C. Кроме быстрорежущих, широко применяются другие легированные и инструментальные стали: вольфрамовые, хромвольфрамокремнистые, хромовольфрамовые, хромвольфрамомарганцевые. Вольфрам входит в состав магнитных сталей [19-22]. Как самый тугоплавкий металл вольфрам входит в состав ряда жаропрочных сплавов.

Основным сырьем для получения вольфрама и ферровольфрама являются шеелитовый и вольфрамитовый концентраты, содержание оксида вольфрама и примесей в них регламентируется ГОСТом 213-73. Отходы металлического вольфрама, включающие слитки, прутки, проволоку пластины и т.д., используются как вторичное сырье.

Исходным материалом для получения ферровольфрама являются концентраты, содержащие в своем составе не менее 60-65 % WO₃. Общий вид образца представлен на рисунке 3. Были получены спектры плазмы, образованные лазерным лучом с модуляцией добротности излучения.



Рис. 3 – Общий вид исследуемого продукта (сплав и шлак из бедного сырья)

В таблицах 3 и 4 представлены результаты плазмохимического анализа исходного ма-

териала и конечного образца. Образцы не подвергались предварительной подготовке.

Таблица 3 – Плазмохимический анализ исходного материала

Массовое содержание элементов, % (не более)							
WO ₃	FeO	MnO	SiO ₂	Cu	Sn	MoO ₃	S
65	16,47	7,8	1,6	0,12	0,08	1,09	1,9-2,4

Используемый вольфрамитовый концентрат имеет размер зерна 250 – 300 мкм. Из литературных источников [23] известно, что оптимальный размер частиц восстановителя должен соответствовать дисперсности окислителя, поэтому для проведения алуминотермического восстановления использовался алюминиевый порошок производства ТОО «Фло-

га», который был отсеян до соответствующей фракции равной 300 мкм.

Для контрольной проверки результатов плазмохимического анализа ферровольфрамового сплава (Таблица 5) последний образец исследовался рентгеноспектральным методом (Таблица 6). На рисунке 4 показан один из полученных спектров.

Таблица 4 – Плазмохимический анализ конечной продукции

Массовое содержание элементов, % (не более)											
W, %	Fe	Mo	Mn	Si	C	P	S	Cu	As	Sn	Al
68,87	16,97	5,0	0,22	2,1	0,25	0,06	0,06	0,25	0,06	0,1	5,0

Таблица 5 – Данные плазмохимического анализа ферровольфрамового сплава по некоторым элементам

Спектр	Элементы, %								
	W	Al	Si	Fe	Mo	Ca	Mn	Pb	Bi
Спектр 1	55,32	5,02	13,57	8,26	4,27	0,2	4,67	1,07	1,92
Спектр 2	55,02	5,19	13,27	8,26	4,39	0,1	4,55	1,02	1,87
Спектр 3	55,13	5,21	13,15	8,12	4,17	0,2	4,37	1,01	1,89
Среднее	55,23	5,14	13,58	7,99	4,28	0,2	4,60	1,03	1,85

Таблица 6 – Данные рентгеноспектрального анализа ферровольфрамового сплава по некоторым элементам

Спектр	Элементы, %								
	W	Al	Si	Fe	Mo	Ca	Mn	Pb	Bi
Спектр 1	51,78	5,12	8,25	19,44	4,47	0,25	4,43	1,57	3,26
Спектр 2	51,56	5,09	8,01	19,01	4,09	0,15	4,44	1,33	3,01
Спектр 3	51,24	5,31	7,99	19,35	4,07	0,22	4,23	1,56	3,00
Среднее	51,33	5,17	8,22	19,45	4,21	0,17	4,19	1,43	3,17

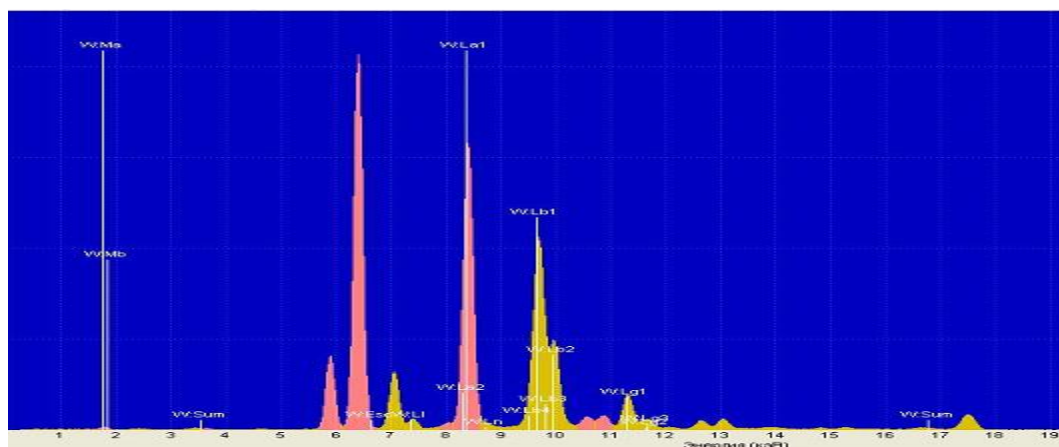


Рис. 4 – Спектр рентгеновский ферровольфрамового сплава

Выводы

Таким образом, с помощью лазерного плазмохимического метода анализа можно осуществить спектральный анализ с высокой точностью определений в широком интервале определяемых концентраций для любых элементов и для любых поверхностей размером не менее 100 мкм. Практически при использовании 50 ... 100 импульсов анализ может дать достоверные результаты.

Литература

1. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика, - М.: Химия, 2000, - 566 с.

2. Хохлов В.С. Многоэлементный спектральный анализ в геологии, - Л.: Недра, 1986, - 200 с.

3. Терек Т., Мика И., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ, - М.: Мир, 1982, - ч.1, 286 с; Ч.2.464 с.

4. Ошемков С.В., Петров А.А. // ЖСП. - 1985. - № 43. - с. 359-376.

5. Аналитическая лазерная спектроскопия // Под ред. Н.М. Оменетто: - Мир, 1982, - 606 с.

6. Косовец Ю.Г., Ставров О.Д. Локальный спектральный лазерный анализ в геологии. - М.: Недра, 1983.- 104 с.

7. Акназаров С.Х., Вазилло Е.Н., Мирошник А.Д. и др. // Кн.: Новые методы изучения минерального сырья. - Алма-Ата: КазИМС, 1983. - с. 61-76.

8. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. - М.: Энергоатомиздат, 1985. - 128 с.
9. Dimitrov G. and Zheleva Ts. Spectrochimica Acta, B. V. 39B, №9-11, 1984, p. 1209-1219.
- 10.[10]Ахманов С.А., Емельянов В.И., Коротеев Н.И., Семиногов В.Н. // УФН. - 1985, №147, с. 675-754.
- 11.Акназаров С.Х., Вазилло Е.Н., Голиков В.А. // Кн.: Комплексная переработка труднообогатимых руд, - Алма-Ата: КазИМС, 1987, с.104-113.
- 12.Акназаров С. Х., Вазилло Е.Н., Голиков В.А. // Кн.: Современные методы анализа минерального сырья. - Алма-Ата: КазИМС, 1987. - с. 47-56.
- 13.Мирошник А.Д., Вазилло Е.Н., Вдовин Н.И., Акназаров С.Х., Тезисы докладов республиканской конференции, Алма-Ата, КазИМС.,1984.- с. 758.
- 14.Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. - М.: Мир, 1985. - Ч. 1, 612 с.; Ч. 2, 538 с.
- 15.Мур К.Применение лазеров в спектроскопии и фотохимии. - М.: Мир, 1983. - 272 с.
- 16.Акназаров С.Х., Вазилло Е.Н., Голиков В.А. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по новым методам спектрального анализа, М., 1987,- с. 50.
- 17.Акназаров С.Х., Вазилло Е.Н., Голиков В.А.: А. С. № 1283628 СССР, Кл. С 01 21/39.
- 18.ГОСТ 2211-94, ИУС 992.
- 19.Мержанов А.Г. Процессы горения в физикохимии и технологии неорганических материалов. Успехи химии. Т. 72, № 4, 2003, С. 323-339 (342).
- 20.Mulas G., Monagheddu M., Doppiu S, Cocco J., Maglia F., Anselmi Tanburini U., "Metal-metal oxides prepared by MSR and SHS techniques", Solid State Ionics 141-142, 649(2001).
- 21.ISSN 0967-0912, Steel in Translation, 2009, Vol. 39. L.I. Leont'ev, V.M. Rytvin, S.I. Gil'varg, V.A. Perepelitsyn, V.A. Rovnushkin, 2009, published in "Stal'," 2009, No. 4, pp. 72-75.
- 22.Н.Головченко, С.Х. Акназаров, О.С. Байракова, Г. Ксандопуло. Плазмохимическое исследование содержания ферровольфрама, полученного под давлением из сырья с низким содержанием вольфрама//VI МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ «Горение и плазмохимия». – Алматы: Қазақ университеті, 2011. – С. 228-231
- 23.Готман П.Е., Березин В.Б., Хайкин А.М. Электрохимические материалы. Справочник. М.: Энергия, 1969, 544 с.

Дата поступления 22 декабря 2011 г.

PLASMOCHEMICAL ANALYSIS OF TUNGSTEN-CONTAINING OF SAMPLES

N. Golovchenko¹, S. Aknazarov^{1,2}

¹Al-Farabi Kazakh National University, ² Institute of combustion problems, 050012, 172, Bogenbai batir str., Kazakhstan, E-mail: teya86@mail.ru

Abstract

Experimentally explored plasmochemical method of analysis, which is based on the effects of laser radiation with modulation of figure of merit on the surface of complex chemical compounds. Shows the analytical characteristics of the method: the case of plasmochemical laser study of chemical composition of tungsten containing samples.

ҮЛГІЛЕРДІ ТУРАЛЫ ПЛАЗМАХИМИЯЛЫҚ ВОЛЬФРАМ ТАЛДАУ

Н.Ю. Головченко¹, С.Х. Акназаров^{1,2}

¹ Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,

² Жану проблемалары институты, Қазақстан, 050012, Алматы қ., 172 Бөгенбай батыр к., E-mail: teya86@mail.ru

Аннотация

Эксперименттік модуляциялы күрделі химия-қосылыстардың бетіне лазерлік сәуле әрекетке негізделген талдау плазмохимиялық әдістерімен мүмкіндігін зерттеді. Вольфрам бар сынамаларының химиялық құрамын зерттеу мысалында плазмалық химиялық лазерлік әдісі аналитикалық сипаттамасы көрсетілген.