

09

Динамика эмиссионных линий при генерации лазерной плазмы в водном аэрозоле

© А.Ю. Майор^{1,2}, В.В. Лисица², Ю.С. Толстоногова^{1,2}, А.В. Боровский^{1,2}, С.С. Голик^{1,2}¹ Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия² Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: mayor@iacp.dvo.ru

Поступило в Редакцию 18 июня 2024 г.

В окончательной редакции 23 августа 2024 г.

Принято к публикации 8 сентября 2024 г.

Проведены экспериментальные исследования спектров плазмы, генерируемой в водном аэрозоле при различных условиях фокусировки ($NA = 0.008, 0.02, 0.04$) лазерными импульсами короткой (8 ns) длительности с энергией 12.5, 25, 50 мДж. Получены временные зависимости отношения сигнал–шум для эмиссионных линий Ca II (393.4 nm), Ba II (455.4 nm), Na I (589 nm), Al I (396.2 nm) в интервале от 0 до 6 мкс.

Ключевые слова: эмиссионный спектр, лазерная плазма, водный аэрозоль.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.02.59551.20025

Лазерная искровая спектроскопия (ЛИС) — быстро развивающийся метод многоэлементного анализа, который не требует предварительной подготовки проб и не приводит к образованию токсичных отходов [1–3]. В последнее время все больше исследователей используют ЛИС для быстрого обнаружения загрязнителей атмосферы [4,5], включая летучие органические соединения, тяжелые металлы и другие опасные вещества [6]. Присутствие этих загрязнителей атмосферы может стать серьезной угрозой для экологической среды и здоровья человека [7,8]. Поскольку концентрация водных аэрозолей меняется непрерывно, требуется проведение экспресс-анализа для обеспечения достоверности измерений, что является большой проблемой для традиционных методов (ICP-OES, ICP-MS) [9].

Современный прогресс в развитии телеуправляемых необитаемых аппаратов (ТНА) и малогабаритных импульсных лазеров с воздушным охлаждением, интегрированных в один модуль, обеспечил возможность интеграции ТНА и методов лазерной искровой спектроскопии для мониторинга удаленных объектов окружающей среды [10–12]. Окружающая нас атмосфера содержит аэрозоли как природного, так и антропогенного происхождения, и мониторинг атмосферных аэрозолей является одной из приоритетных задач контроля окружающей среды. В настоящей работе исследована динамика излучения эмиссионных линий химических элементов лазерной плазмы, возбуждаемой в водных аэрозолях при небольших энергиях импульсов до 50 мДж с различной остротой фокусировки (расчетная апертура (NA) составляет от 0.008 до 0.04), с целью развития интеграции ТНА и методов ЛИС. Отношение сигнал–шум (SNR) более информативно для оценки аналитических возможностей ЛИС для обнаружения элементов, чем интенсивность эмиссионных линий и фона, поэтому представлены результаты для SNR [13].

Работа выполнена на экспериментальной установке Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН, схема которой представлена на рис. 1. Для возбуждения плазмы использовался лазер Quantel Brilliant B (1 на рис. 1) с длиной волны излучения 1064 nm, частотой повторения лазерных импульсов до 10 Hz, длительностью лазерного импульса 8 ns, энергией в импульсе до 550 мДж, диаметром пучка 8 mm по уровню $1/e^2$. С помощью зеркального делителя 2 энергия снижалась до 50, 25 или 12.5 мДж, затем с помощью диэлектрических зеркал 3 излучение направлялось на плоско-выпуклую линзу 4 с фокусным расстоянием 500, 200 или 100 mm, установленную на рельс для коррекции расстояния между точкой фокуса и фронтом аэрозоля. Излучение лазера блокировалось поглотителем 7. В качестве источника аэрозоля (распределение капель по размерам 0.8–2 мкм) использовался компрессорный небулайзер Flaem Nuova Boreal F400 (5 на рис. 1). Вытяжка 8 с небулайзером 5 создавала равномерный поток аэрозоля внутри камеры 6.

В состав приемной системы входил спектрограф Acton SP2300 (11 на рис. 1) с ICCD-камерой PI-MAX3 (Princeton Instrument, США) (12 на рис. 1), минимальное время экспозиции 3 ns. Излучение плазмы собиралось кварцевым коллиматором 9 (74-UV, Ocean Optics) с фильтром BG-39 и направлялось на входную щель спектрометра по многоволоконному световоду 10. Параметры установки контролировались с помощью персонального компьютера 13. Средняя мощность лазера контролировалась измерителем мощности (SOLO2, Gentec), на схеме не показан. Фокусировка линзами с фокусным расстоянием 500, 200 и 100 mm соответствует расчетной $NA = 0.008, 0.02$ и 0.04 для данной установки. Измерения проводились при следующих концентрациях исследуемых веществ в аэрозоле: кальций — от 0.8

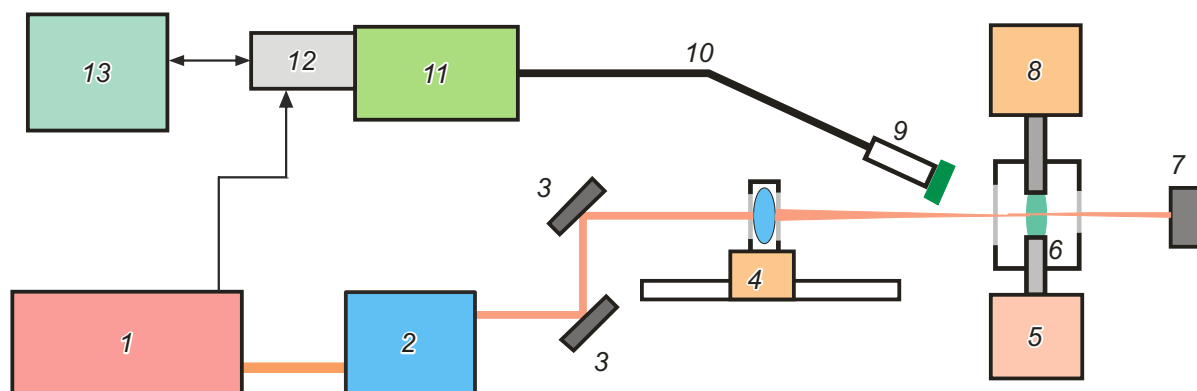


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. Пояснение в тексте.

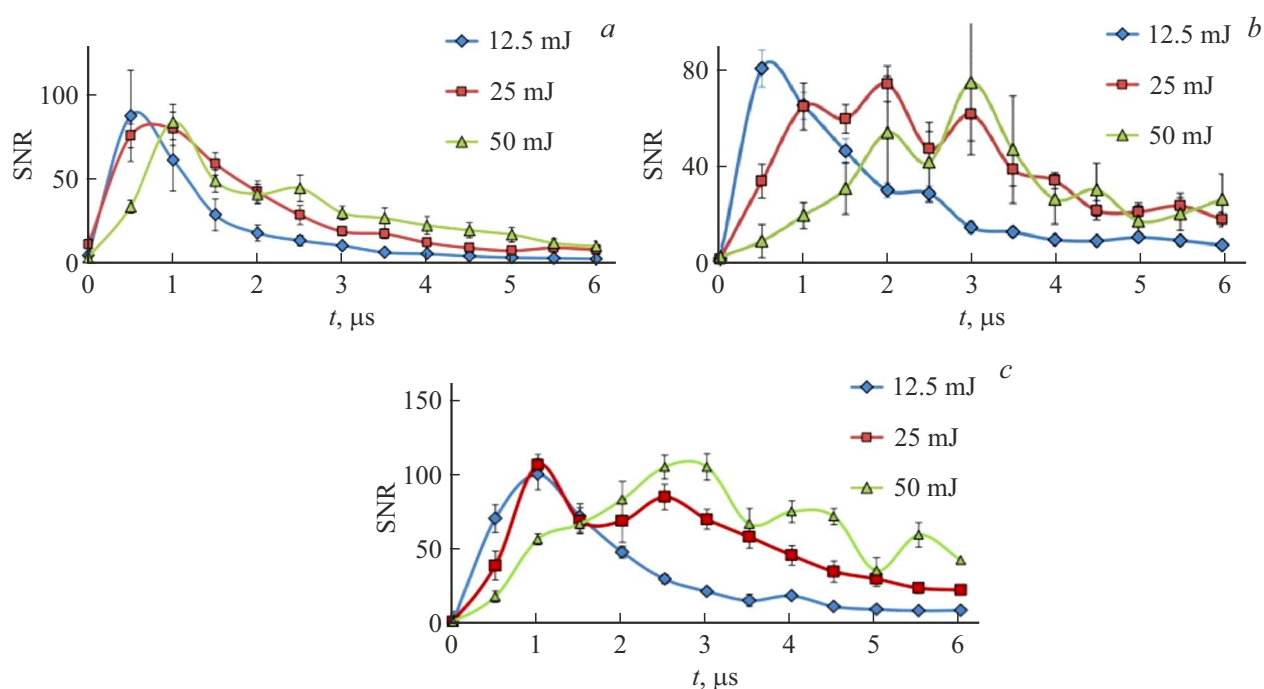


Рис. 2. Динамика SNR линии Ba II (455.4 nm) (нормированные на максимум интенсивности) для импульсов с энергиями 12,5, 25 и 50 мДж. NA = 0.008 (a), 0.02 (b), 0.04 (c).

до 2.4 mg/m³, барий — от 0.6 до 12 mg/m³, натрий — от 4.8 до 24 mg/m³, алюминий — от 0.8 до 48 mg/m³.

В работе исследована динамика отношения сигнал–шум для различных условий фокусировки и энергии импульса эмиссионных линий кальция, бария, алюминия и натрия: Ca II (393.4 nm), Ba II (455.4 nm), Na I (589 nm), Al I (396.2 nm). Для эмиссионной линии иона бария 455.4 nm нормированные на максимум результаты приведены на рис. 2. Измерения спектров проводились с экспозицией 10 с по 100 лазерным импульсам. Спектры регистрировались с задержкой экспозиции (t_d) от лазерного импульса от 0 до 6 мкс с шагом 0.5 мкс и экспозицией 0.5 мкс. Сначала регистрировался спектр от аэрозоля из дистиллята, а затем спектр аэрозоля из раствора соли исследуемого вещества.

Представленные результаты получены усреднением по десяти измерениям спектров лазерной плазмы с последующей медианной фильтрацией по трем точкам и дальнейшим сглаживанием скользящим средним по пяти точкам. Результирующий спектр эмиссионных линий, по которому определялась их интенсивность, представлял собой разность спектров раствора и дистиллята. Значение шума определялось как стандартное отклонение выровненного спектра дистиллята в области регистрируемой эмиссионной линии элемента. Значения времени задержки регистрации относительно лазерного импульса, соответствующие максимумам SNR (SNR_{max}), для всех элементов приведены в таблице.

Полученные значения t_d при SNR_{max} относительно лазерного импульса для аэрозоля и водных растворов

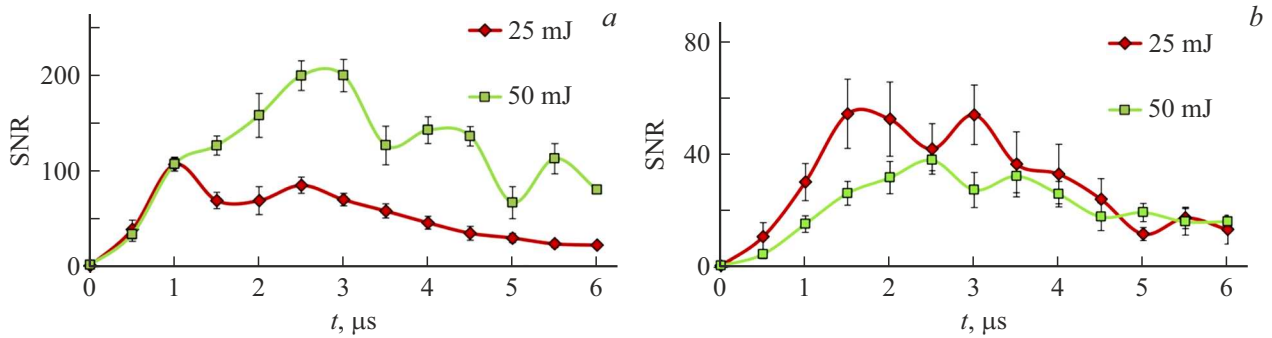


Рис. 3. Зависимость SNR от времени задержки регистрации при значениях энергии возбуждающего импульса 25 и 50 мДж. *a* — для Ba, NA = 0.02; *b* — для Al, NA = 0.04.

Значение времени задержки регистрации относительно лазерного импульса, соответствующее SNR_{max} , для исследуемых линий Ca, Ba, Na, Al

Элемент (эмиссионная линия)	Энергия, мДж	Значение задержки, соответствующее SNR_{max} , μs		
		NA = 0.008	NA = 0.02	NA = 0.04
Ca II (393.4 nm)	12.5	1	1	1
	25	1	1.5	1
	50	1	2	2
Ba II (455.4 nm)	12.5	0.5	0.5	1
	25	1	1.5	1
	50	1	3	2.5
Na I (589 nm)	12.5	0.5	0.5	0.5
	25	1	1	1.5
	50	1	1	4
Al I (396.2 nm)	12.5	1	1	1
	25	1.5	1.5	1.5
	50	1.5	2.5	2.5

при похожих условиях возбуждения плазмы близки [14]. При энергии импульса 12.5 мДж они слабо зависят от условий фокусировки, тогда как для постоянной NA значение t_d при SNR_{max} у всех элементов, как и ожидалось, увеличивалось с ростом энергии импульсов, за исключением кальция (при NA = 0.008 оно было постоянным). При одинаковой плотности энергии в перетяжке пучка (NA = 0.02 при 50 мДж и NA = 0.04 при 12.5 мДж) значение t_d при SNR_{max} увеличилось в 2–3 раза с ростом энергии импульса.

Исследование значения SNR показало, что при NA = 0.008 оно имеет линейную зависимость от энергии импульса для всех элементов. С увеличением NA для бария (рис. 3, *a*) и натрия эта зависимость сохраняется, для алюминия (рис. 3, *b*) и кальция при NA = 0.02 величина SNR при энергии импульса 25 мДж выше, чем при энергии импульса 50 мДж; при NA = 0.04 с учетом погрешности они становятся примерно равны.

Полученные результаты исследований спектров плазмы, возбуждаемой небольшими энергиями до 50 мДж в водном аэрозоле, показали, что оптимальное время задержки регистрации сигнала относительно лазерного импульса находится в диапазоне от 0.5 до 4 μs . Показано,

что увеличение энергии лазерного импульса не всегда влечет за собой улучшение контрастности сигнала, с некоторого уровня энергии скорость роста дисперсии сигнала превосходит скорость роста интенсивности эмиссионной линии элемента. Одной из причин этого может быть снижение содержания аэрозоля в области плазмообразования за счет выноса аэрозоля ударной звуковой волной. При энергии 50 мДж и NA = 0.04 на стенках камеры были заметны капли от брызг. Выбор оптимальных условий фокусировки позволяет добиться снижения требования к энергии импульсов, что важно при использовании метода ЛИС с телеуправляемыми необитаемыми аппаратами, но это потребует проведения дальнейших исследований.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке проекта Российского научного фонда (соглашение № 24-22-00284).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.K.H. Shah, J. Iqbal, P. Ahmad, M.U. Khandaker, S. Haq, M. Naeem, *Rad. Phys. Chem.*, **170**, 108666 (2020). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108666
- [2] Y. Zhang, T. Zhang, H. Li, *Spectrochim. Acta B*, **181**, 106218 (2021). DOI: 10.1016/j.sab.2021.106218
- [3] D.W. Hahn, *Spectroscopy*, **24** (9), 26 (2009).
- [4] V.V. Lisitsa, A.Yu. Mayor, S.S. Golik, D.Yu. Proschenko, Yu.S. Tolstonogova, A.A. Il'in, A.V. Borovsky, A.S. Ankushev, M.Yu. Babiy, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **86** (Suppl. 1), S124 (2022). DOI: 10.3103/S1062873822700526
- [5] S.S. Golik, A.Yu. Mayor, D.Yu. Proschenko, A.A. Ilyin, I.G. Nagorniy, Y.S. Biryukova, M.Yu. Babiy, N.N. Golik, T.A. Gevorgyan, V.V. Lisitsa, A.V. Borovskiy, Y.N. Kulchin, *Proc. SPIE*, **10461**, 1046114 (2017). DOI: 10.1117/12.2285156
- [6] M. Kampa, E. Castanas, *Environ. Pollut.*, **151** (2), 362 (2008). DOI: 10.1016/j.envpol.2007.06.012
- [7] R. Atkinson, *Atmos. Environ.*, **34** (12–14), 2063 (2000). DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00460-4
- [8] J.H. Kroll, J.H. Seinfeld, *Atmos. Environ.*, **42** (16), 3593 (2008). DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.01.003
- [9] L. Poirier, J. Nelson, D. Leong, L. Berhane, P. Hajdu, F. Lopez-Linares, *Energy Fuels*, **30** (5), 3783 (2016). DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02997
- [10] J.N. Kunz, D.V. Voronine, H.W.H. Lee, A.V. Sokolov, M.O. Scully, *Opt. Express*, **25** (7), 7251 (2017). DOI: 10.1364/OE.25.007251
- [11] D. Kinaneva, G. Hristov, J. Raychev, P. Zahariev, in *2019 42nd Int. Convention on information and communication technology, electronics and microelectronics (MIPRO)* (IEEE, 2019), p. 1060–1065. DOI: 10.23919/MIPRO.2019.8756696
- [12] L. García-Gómez, T. Delgado, F.J. Fortes, Y.D. Rosal, C. Liñán, L.E. Fernández, L.M. Cabalín, J. Laserna, *Astrobiology*, **23** (11), 1179 (2023). DOI: 10.1089/ast.2022.0153
- [13] X. Yang, L. Guo, J. Li, R. Yi, Z. Hao, M. Shen, R. Zhou, K. Li, X. Li, Y. Lu, X. Zeng, *Appl. Opt.*, **55** (26), 7406 (2016). DOI: 10.1364/AO.55.007406
- [14] H. Sobral, R. Sanginés, A. Trujillo-Vázquez, *Spectrochim. Acta B*, **78**, 62 (2012). DOI: 10.1016/j.sab.2012.09.005