

ВЛИЯНИЕ ПОГЛОЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА УСИЛЕНИЕ СИГНАЛА В ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦАМИ

А. В. Рылов, И. В. Селиверстова, Т. А. Лабути^{*}

УДК 543.423;620.3

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Москва, Россия; e-mail: timurla@laser.chem.msu.ru

(Поступила 23 ноября 2022)

Рассмотрены два варианта модификации поверхности магниевых сплавов для повышения интенсивностей спектральных линий. Использование золотых наночастиц для компонентов сплавов приводит к повышению соотношения сигнал/шум в 1.5—2 раза. Применение красителя приводит к ухудшению этого соотношения. Показано, что эффективность поглощения лазерного излучения на поверхности не оказывает существенного влияния на абляцию при воздействии наносекундных импульсов на металлы. При этом накопления сигнала от трех импульсов с очищением поверхности достаточно, чтобы преодолеть эффект от использования наночастиц.

Ключевые слова: лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, наночастицы золота, родамин 6G.

Two variants of magnesium alloys surface modification have been considered to increase the intensity of spectral lines. The use of gold nanoparticles for the alloys' components leads to 1.5—2-times increase of signal-to-noise ratio. The use of a dye leads to the decrease of this ratio. It has been shown that the efficiency of laser radiation absorption on the surface does not influence substantially the ablation when metals are affected with nanosecond pulses. Moreover, the accumulation of signal from three pulses with surface cleaning is enough to overcome the effect from the use of nanoparticles.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, gold nanoparticles, rhodamine 6G.

Введение. Метод лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) обладает рядом преимуществ. Высокая скорость измерений, возможность бесконтактного определения как легких, так и тяжелых элементов (в основном металлов) и минимальная пробоподготовка позволяют применять данный метод в самых разнообразных сферах анализа от on-line контроля качества сталей в промышленности до изучения химического состава внеземной поверхности [1]. Вместе с тем именно недостаточная чувствительность часто ограничивает сферы применения ЛИЭС, в частности, при определении мешающих примесей в сплавах, токсичных элементов в природных объектах или редкоземельных элементов (РЗЭ). Определение редкоземельных металлов с использованием эмиссионных методов [2], в том числе ЛИЭС [3, 4], всегда вызывало трудности из-за многочисленных состояний с близкими параметрами, вызывающих отсутствие интенсивных характеристических линий, поэтому повышение чувствительности необходимо в случае использования ЛИЭС при определении РЗЭ в природных объектах. Для повышения чувствительности чаще всего применяются аппаратные методы — временной селекции и накопления сигнала на детекторе, использование инертной атмосферы, дополнительного возбуждения лазерно-индуцированной плазмы, а также разнообразные варианты двухимпульсного воздействия на пробу [5]. Однако эти методы требуют дополнительного оборудо-

INFLUENCE OF SURFACE ABSORBANCE ON SIGNAL ENHANCEMENT IN NANOPARTICLE-ENHANCED LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

A. V. Rylov, I. V. Seliverstova, T. A. Labutin^{*} (Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; e-mail: timurla@laser.chem.msu.ru)

^{*} Автор, с которым следует вести переписку.

вания, поэтому в последние годы активно разрабатываются подходы по предварительной модификации поверхности твердой пробы для снижения пределов обнаружения микрокомпонентов при ЛИЭС-анализе [6], когда поверхность анализируемой мишени покрывают наночастицами (НЧ) металлов, например Ag, Au [7]. Существенным недостатком этого подхода являются спектральные помехи от линий элементов, входящих в состав НЧ, что может требовать использования НЧ другого состава [8] и накладывать дополнительные ограничения при выборе аналитических линий. Возможный механизм усиления сигнала при использовании НЧ — локальный рост напряженности электромагнитного поля лазерного излучения из-за эффекта плазмонного резонанса, который приводит к изменению преобладающего механизма появления затравочных электронов с многофотонного на автоэмиссионный [9]. Другим механизмом может быть увеличение поглощательной способности поверхности за счет пика плазмонного резонанса. Имеющиеся данные по увеличению интенсивности сигнала не позволяют сделать однозначного вывода о механизме усиления, при этом практически отсутствует информация по уровню шумов при абляции модифицированной поверхности.

Цель данной работы — изучение механизмов усиления эмиссионного сигнала при изменении поглощательной способности поверхности. Рассмотрена чувствительность определения легирующих компонентов, в том числе РЗЭ, магниевых сплавов методом ЛИЭС при модификации поверхности как НЧ, так и красителем родамином 6Ж с максимумом поглощения 531 нм, соответствующим длине волны используемого лазера.

Эксперимент. Измерения проводились на установке, описанной в [10]. Излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера (длина волны 532 нм, длительность импульса 15 нс, энергия импульса 45 мДж) направлялось на собирающую линзу и фокусировалось на образец перпендикулярно его поверхности с помощью зеркал и призм. Лазерное излучение фокусировалось на 3 мм ниже поверхности образца для обеспечения воспроизводимости измерений (диаметр пятна ~0.2 мм). Излучение образующейся плазмы направлялось оптоволоконным кабелем на входную щель спектрографа HR-320 (ISA Instruments, ширина щели 35 мкм, разрешающая способность 30000 при 400 нм), оснащенного ПЗС-камерой с усилителем яркости “Наногейт-2В” (НПП “Наноскан”, Россия). Регистрация спектров и их первичная обработка проводились с помощью разработанного программного обеспечения в среде LabVIEW.

Исследованы стандартные образцы магниевых сплавов типа МА21 ОСО 321-325 (табл. 1). Перед измерениями оксидную пленку удаляли с помощью наждачной бумаги, поверхность протирали фильтровальной бумагой. На основании моделирования спектров плазмы [11] выбраны аналитические линии Li, Cu, Zn, Cd и Ce (табл. 2). Измерения проводились в диапазонах 323—330.5 и 413.5—419 нм. Для достижения максимального отношения сигнал/шум регистрацию спектров в первом диапазоне осуществляли с задержкой 1.5 мкс и стробом 2 мкс, во втором — 1 и 2 мкс.

Т а б л и ц а 1. Содержание (мас. %) основных компонентов в сплавах типа МА21

Номер сплава	Al	Mn	Zn	Cd	Ce	Li	Cu
321	6.45	0.16	0.70	7.09	0.024	4.65	0.012
322	4.06	0.12	1.26	5.03	0.15	8.00	—
323	3.09	0.055	2.88	2.48	0.19	10.21	0.0012
324	5.05	0.10	1.94	3.27	0.10	6.84	0.015
325	3.62	0.051	0.71	2.41	0.043	7.94	0.15

Т а б л и ц а 2. Параметры аналитических линий [12]

Параметр	Li I	Cu I	Cd I	Cu I	Zn I	Zn I	Ce II
λ , нм	323.31	324.75	326.11	327.40	328.22	330.25	418.66
A_{ki} , с ⁻¹	1.00E6	1.395E8	4.06E5	1.376E8	9.0E7	1.2E8	1.55E8
E_{ki} , эВ	3.834	3.817	3.801	3.786	7.783	7.783	3.825

Эксперименты разделены на три серии: без модификации поверхности, с нанесенными красителем или НЧ. Для модификации поверхности использована суспензия сферических НЧ-Au в 0.1 мМ фосфатном буфере (Sigma Aldrich, 5 нм, $5.5 \cdot 10^{13}$ частиц/мл, мономодальное распределение). Краси-

тель и НЧ наносились на образцы с помощью дозатора, объем капли ~ 10 мкл. После нанесения капли высушивались. Диаметр пятна для НЧ и красителя ~ 10 мм. Для НЧ-Au поверхностная концентрация $7 \cdot 10^{-4}$ мг/см², для красителя $6 \cdot 10^{-3}$ мг/см². Для оценки возможных спектральных помех, вносимых компонентами модификаторов, получены спектры НЧ и красителя на полипропиленовой подложке (рис. 1).

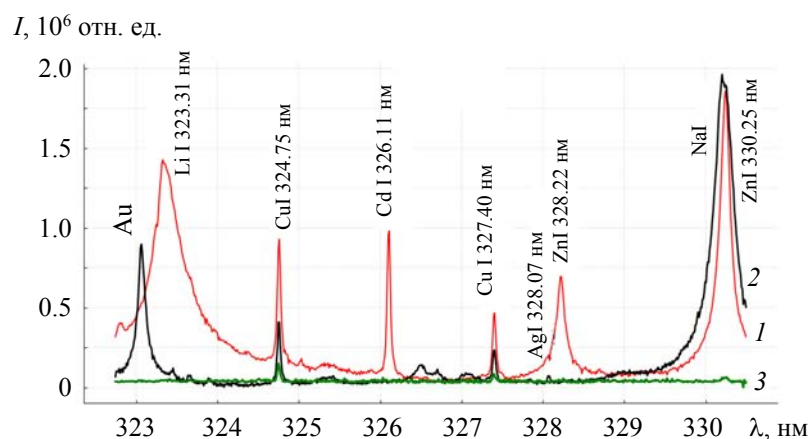


Рис. 1. Спектры наночастиц (2) и красителя (3) на полипропиленовой подложке, а также сплава № 324 (1)

При испарении родамина 6Ж обнаружены следы меди, в связи с этим после тестирования красителей разных производителей (Exciton, “Реахим”, ч.д.а., а также реактивы без квалификации, синтезированные в МГУ и ИОФ РАН) использован роданин 6Ж (Exciton, 10^{-3} М в этаноле) с минимальным уровнем сигнала меди. Помимо линий золота в спектре НЧ обнаружены интенсивные линии Na и Cu, линия Ag и, возможно, Li. Отметим, что в спектре НЧ присутствует достаточно большое количество малоинтенсивных линий примесей, что может значительно искажать результаты определения микрокомпонентов при использовании НЧ. Поскольку НЧ и краситель удаляются после лазерной абляции, в каждой точке регистрировали спектр только от первого импульса испаряющего лазера после модификации поверхности. Для оценки эффективности методов с модификацией поверхности получены спектры сплава с усреднением по трем измерениям в одной точке после двух очищающих импульсов. Схема эксперимента приведена на рис. 2.

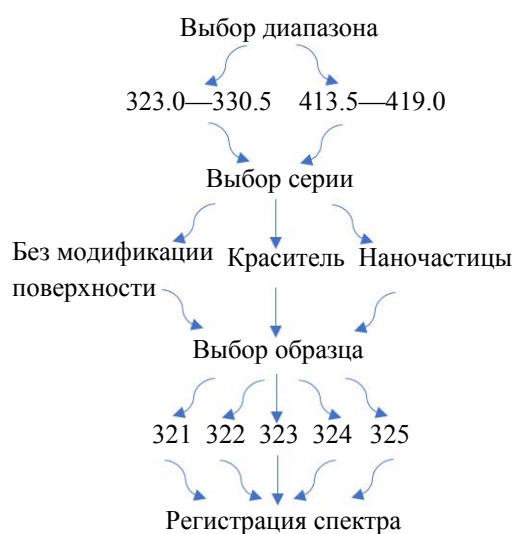


Рис. 2. Схема эксперимента

Результирующий спектр получен усреднением данных в 20 различных точках поверхности. В качестве аналитического сигнала использована высота пика после аппроксимации профиля линии лоренцевым контуром, а шума — среднеквадратическое отклонение сигнала участка спектра вблизи определяемой линии.

Результаты и их обсуждение. Очевидно, что воспроизводимость существенно хуже для серий измерений с единичным импульсом в каждой точке поверхности (рис. 3). Как и следовало ожидать, первые импульсы взаимодействуют с неочищенной поверхностью сплавов, покрытой оксидными пленками и прочими возможными загрязнителями, что снижает воспроизводимость измерений вследствие вариаций количества и состава выносимого вещества, а также параметров плазмы. Более высокий уровень воспроизводимости при модификации наночастицами связан, по-видимому, с уменьшением порога абляции материала пробы в области расположения НЧ благодаря эффекту локализованного плазмонного резонанса. Нельзя также исключать фактор высокого содержания легкоионизируемых атомов Na в НЧ, которые также могут снижать порог абляции, являясь источниками затравочных электронов. Максимальное снижение воспроизводимости в случае красителя, возможно, связано с тем, что более эффективное поглощение энергии лазерного излучения красителем не компенсирует затруднения при развитии пробоя над пленкой диэлектрика, состоящего из трудно ионизируемых элементов, и отсутствия затравочных электронов. В случае церия все три варианта измерений с использованием спектра от единичного импульса показали невысокое отношение сигнал/шум (табл. 3). По-видимому, содержание Ce 0.024 % в исследуемых образцах приближается к пределу его обнаружения в магниевых сплавах методом ЛИЭС. При этом можно констатировать, что при работе на пределе обнаружения все варианты анализа с использованием однократного испарения, включая модификацию поверхности наночастицами, показывают одинаково низкий уровень отношения сигнала/шум и целесообразно использовать очистку поверхности и усреднение сигнала.

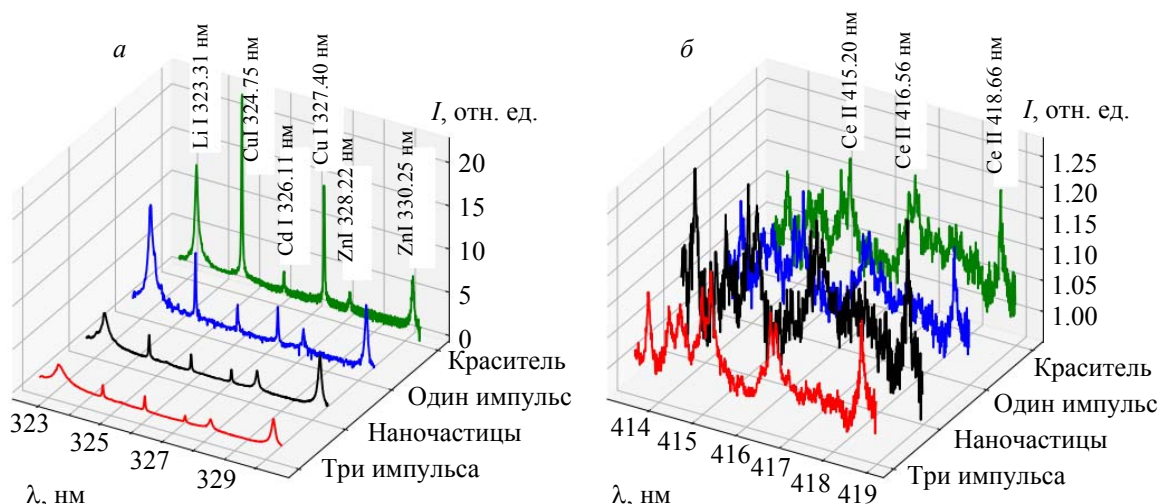


Рис. 3. Спектры сплава № 324 в диапазоне 323—330.5 нм (а) и сплава № 323 в диапазоне 413.5—419 нм (б)

В случае остальных легирующих добавок возможно проведение количественных измерений. На рис. 4 приведены градуировочные зависимости для Cd и Zn. Видно, что при модификации поверхности наночастицами повышаются чувствительность и воспроизводимость сигнала плазмы. Это связано с более воспроизводимым испарением пробы от импульса к импульсу и большим количеством испаряемого материала пробы. Ранее описанные наблюдения относительно использования красителя приводят к более низкой чувствительности ЛИЭС-анализа в этом случае даже по сравнению с измерениями без модификации поверхности. Как и для микрокомпонентов, усреднение большего числа данных после очистки поверхности служит наиболее разумным способом повышения воспроизводимости и чувствительности ЛИЭС-определения основных и неосновных компонентов.

Для оценки влияния модификации поверхности на чувствительность ЛИЭС рассмотрены линии легирующих элементов (Li, Cu, Cd, Zn, Ce) с разными энергиями возбуждения (табл. 3).

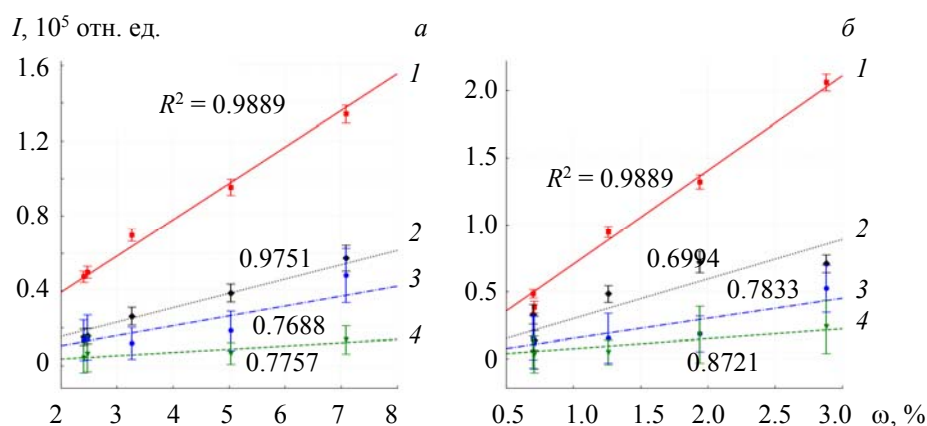


Рис. 4. Градуировочные зависимости для определения Cd (а) и Zn (б); для Zn зависимость построена по линии 328.22 нм, 1 — три импульса, 2 — наночастицы, 3 — один импульс, 4 — краситель

Т а б л и ц а 3. Соотношения сигнал/шум и сигнал/фон для аналитических линий

Образец	Линия	λ , нм	Сигнал/шум				(Сигнал+фон)/фон			
			один импульс	три импульса	краситель	НЧ	один импульс	три импульса	краситель	НЧ
321	Li I	323.310	64	101	34	75	3.3	2.3	4.6	2.9
	Cu I	324.754	67	82	73	81	3.6	2.1	9.7	3.2
	Cd I	326.105	90	233	32	141	5.1	4.7	5.6	5.3
	Cu I	327.400	37	43	45	43	2.7	1.7	7.5	2.4
	Zn I	328.220	13	28	4	26	1.6	1.5	1.6	1.8
	Zn I	330.245	42	87	15	77	2.9	2.3	3.2	3.3
	Ce II	418.664	2	5	3	2	1.0	1.1	1.1	1.0
323	Li I	323.310	116	190	41	109	5.9	3.5	5.2	4.7
	Cu I	324.754	27	13	86	29	2.3	1.2	11.2	2.1
	Cd I	326.105	26	81	10	40	2.4	2.3	2.4	2.8
	Cu I	327.400	14	5	53	15	1.8	1.1	8.5	1.7
	Zn I	328.220	39	103	13	68	3.0	2.6	2.8	3.7
	Zn I	330.245	106	285	37	186	6.3	5.0	6.0	7.5
	Ce II	418.664	8	12	6	9	1.1	1.1	1.1	1.2

Использование НЧ-Au позволяет повысить отношение сигнал/шум по сравнению с сигналом одиночного импульса без модификации поверхности независимо от энергии возбуждения соответствующего перехода в 1.5—2 раза. Это подтверждает роль НЧ как источника затравочных электронов, способствующих более полной абляции образца, в результате чего в плазму переходит большее количество атомов и увеличивается интенсивность их излучения. Полученное меньшее усиление сигнала по сравнению с [7, 8, 13] можно объяснить тем, что в указанных работах использовалась меньшая плотность мощности лазерного излучения, лишь немного превышающая порог абляции (в настоящей работе ~ 10 ГВт/см²). Известно, что увеличение мощности потока излучения приводит к уменьшению эффекта от использования НЧ [14]. Поскольку интенсивность сигнала увеличивается с возрастанием плотности мощности лазерного луча [15], представляется целесообразным для увеличения чувствительности в первую очередь увеличивать именно этот параметр, если существует такая возможность. Применение красителя приводит к ухудшению метрологических характеристик и подтверждает, что увеличение поглощающих свойств поверхности не играет существенной роли в механизме усиления наночастицами ЛИС-сигнала при анализе сплавов, ключевую роль играет понижение порога пробоя за счет плазмонного резонанса.

Заключение. Установлено, что использование наночастиц золота повышает отношение сигнал/шум в 1.5—2 раза для линий практически всех определяемых элементов (кроме Се) в магниевых сплавах по сравнению с использованием одиночных импульсов без модификации поверхности, что может быть полезно для повышения чувствительности в случае, когда требуется минимальное воздействие на образец (например, при анализе уникальных образцов или тонких пленок). Сравнение сигналов при использовании наночастиц и красителя для модификации поверхности показывает, что эффективность поглощения лазерного излучения на поверхности не оказывает существенного влияния на абляцию при воздействии наносекундных импульсов на металлы. Использование наночастиц позволяет уменьшить мешающее влияние оксидной пленки и других особенностей поверхности на аналитический сигнал (улучшаются его воспроизводимость и линейность градуировочных зависимостей), но более предпочтительно проводить измерения с небольшим накоплением сигнала после 1—2 очищающих импульсов. В наночастицах золота обнаружено существенное содержание элементов, которые представляют интерес при анализе легких сплавов (Na, Cu, Ag), что ограничивает возможности по использованию наночастиц в лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии. При работе на пределе обнаружения при определении церия все рассмотренные варианты показали близкие результаты, однако и в этом случае накопление сигнала от трех импульсов обеспечивает лучшие результаты.

- [1] D. W. Hahn, N. Omenetto. *Appl. Spectr.*, **66** (2012) 347—419
- [2] B. Zawisza, K. Pytlakowska, B. Feist, M. Polowniak, A. Kita, R. Sitko. *J. Anal. At. Spectrosc.*, **26** (2011) 2373—2390
- [3] T. A. Labutin, S. M. Zaytsev, A. M. Popov, N. B. Zorov. *J. Anal. At. Spectrom.*, **31** (2016) 2223—2226
- [4] T. F. Akhmetzhanov, A. M. Popov. *J. Anal. At. Spectrom.*, **37** (2022) 2330—2339
- [5] N. B. Zorov, A. M. Popov, S. M. Zaytsev, T. A. Labutin. *Russ. Chem. Rev.*, **84** (2015) 1021—1050
- [6] A. de Giacomo, R. Gaudiuso, C. Koral, M. Dell’Aglia, O. de Pascale. *Anal. Chem.*, **85** (2013) 10180—10187
- [7] A. de Giacomo, R. Gaudiuso, C. Koral, M. Dell’Aglia, O. de Pascale. *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **98** (2014) 19—27
- [8] N. Tarasenko, V. Kiris, N. Tarasenska, A. Nevar, M. Kuzmanovic, D. P. Rankovic, J. Savovic, M. Trtica. *Int. J. Nanosci.*, **18** (2019) 1940048
- [9] M. Dell’Aglia, R. Alrifai, A. de Giacomo. *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **148** (2018) 105—112
- [10] S. M. Zaytsev, A. M. Popov, N. B. Zorov, T. A. Labutin. *J. Instrum.*, **9** (2014) P06010
- [11] S. M. Zaytsev, A. M. Popov, T. A. Labutin. *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **158** (2019) 105632
- [12] NIST Atomic Spectra Database; <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [13] A. de Giacomo, C. Koral, G. Valenza, R. Gaudiuso, M. Dellaglio. *Anal. Chem.*, **88** (2016) 5251—5257
- [14] В. В. Кирис, Н. В. Тарасенко, Е. А. Невар, М. И. Неделько, Е. А. Ершов-Павлов, М. Кузманович, Е. Савович. *Журн. прикл. спектр.*, **86**, № 5 (2019) 817—825 [V. V. Kiris, N. V. Tarasenko, E. A. Nevar, M. I. Nedelko, E. A. Ershov-Pavlov, M. Kuzmanović, J. Savović. *J. Appl. Spectr.*, **86** (2019) 900—907]
- [15] J. Singh, S. Thakur. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam (2007) 41—70