

УСИЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ НАНЕСЕНИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТЬ ОБРАЗЦА

В. В. Кирис^{1*}, **Н. В. Тарасенко**¹, **Е. А. Невар**¹, **М. И. Неделько**¹,
Е. А. Ершов-Павлов¹, **М. Кузманович**², **Е. Савович**³

УДК: 543.423;620.3

¹ Институт физики НАН Беларуси,

220072, Минск, просп. Независимости, 68-2, Беларусь; e-mail: yavasya@yandex.ru

² Белградский университет, 110001, Белград, Сербия

³ Институт ядерных исследований Винча, Белградский университет,
110001, Белград, Сербия

(Поступила 12 июля 2019)

Исследована эффективность усиления сигнала лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии при нанесении на поверхность анализируемого образца наночастиц золота, синтезированных методом лазерной абляции в ацетоне. Проведено сравнение характеристик плазмы лазерного факела, генерируемого на поверхности стали до и после нанесения наночастиц. Установлено, что нанесение наночастиц увеличивает объем и время жизни лазерного факела, но не приводит к увеличению эрозии материала. При этом возрастает интенсивность линий в спектре излучения плазмы, которая зависит от зоны отбора излучения из плазменного факела: с удалением от поверхности образца усиление сигнала возрастает.

Ключевые слова: лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, наночастицы, интенсивность спектральных линий.

The efficiency of the LIBS signal enhancement by deposition of gold nanoparticles prepared by laser ablation in acetone on the surface of the analyzed sample has been studied. The characteristics of the laser plasma generated on the steel surface before and after deposition of the nanoparticles have been compared. It has been established that deposition of nanoparticles increases the plasma volume and lifetime, but does not affect the erosion of the material. The deposition of nanoparticles results in the enhancement of the spectral lines intensities depending on the zone of the plasma plume selected for analysis: the signal enhancement grows with the distance from the sample.

Keywords: laser induced breakdown spectroscopy, nanoparticles, spectral line intensity.

Введение. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) — методика лазерного спектрального анализа, основанная на атомизации и возбуждении атомов вещества анализируемой мишени с помощью коротких лазерных импульсов высокой мощности [1]. ЛИЭС обладает множеством преимуществ по сравнению с классическими методами анализа: малой деструктивностью, высокой экспрессностью, легкой пробоподготовкой, возможностью мультиэлементного анализа как проводящих, так и непроводящих материалов, анализа легких элементов, отсутствием ионизирующего излучения и необходимости непосредственного контакта с анализируемым образцом, что делает ЛИЭС одним из наиболее быстро развивающихся направлений в атомной спектроскопии. Главный недостаток ЛИЭС — ее относительно низкая чувствительность. Для устранения данного недостатка предло-

ENHANCEMENT OF ANALYTICAL SIGNAL OF LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY BY DEPOSITION OF GOLD NANOPARTICLES ON ANALYZED SAMPLE

V. Kiris^{1*}, **N. Tarasenko**¹, **A. Nevar**¹, **M. Nedelko**¹, **E. Ershov-Pavlov**¹, **M. Kuzmanovic**², **J. Savovic**³ (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68-2 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: yavasya@yandex.ru; ² University of Belgrade, Belgrade, 11158, Serbia; e-mail: miroslav@ffh.bg.ac.rs; ³ Vinca Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Belgrade, 11001, Serbia; e-mail: lelas@vinca.rs)

жено множество различных подходов, включая наложение на лазерный факел искрового разряда, микроволнового разряда, высокотемпературного пламени, применение сдвоенных лазерных импульсов, проведение анализа при пониженном атмосферном давлении и/или в атмосфере инертных газов, магнитная стабилизация факела и применение микрополостей, ограничивающих расширение плазмы [2]. Однако все эти подходы требуют использования дополнительного оборудования, что усложняет и удорожает их применение. Ранее в [3] установлено, что наличие микрошероховатостей на поверхности образца обеспечивает облегчение плазмообразования и увеличение сигнала ЛИЭС. Это происходит вследствие увеличения электромагнитного поля вблизи микронеоднородностей, что облегчает генерацию свободных электронов и формирование лазерного пробоя. Наличие микронеоднородностей также приводит к увеличению площади, с которой происходит испарение вещества. Однако в практике ЛИЭС использование естественных микронеоднородностей для усиления аналитического сигнала малоприменимо, наоборот, от них стараются избавиться путем предварительного обжига анализируемого образца. Это объясняется тем, что размеры и количество неоднородностей на поверхности различных образцов неодинаковы. Кроме того, поверхностный состав образца может отличаться от объемного вследствие наличия на поверхности загрязнений или пленки окислов. В то же время специально синтезируемые наноструктурированные подложки широко применяются для усиления комбинационного рассеяния (КР) [4]. При этом усиление сигнала КР может достигать 14 порядков за счет увеличения напряженности электрического поля лазерного излучения вблизи поверхности наночастиц (НЧ).

Целенаправленное нанесение НЧ для усиления сигнала ЛИЭС, вероятно, впервые было продемонстрировано в [5], когда на поверхность чайного листа были нанесены НЧ серебра, что привело к значительному усилению интенсивности спектральных линий элементов, входящих в его состав. В дальнейшем такой подход (NELIBS, nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy) был развит в работах [6—11]. Усиление интенсивности спектральных линий продемонстрировано при нанесении НЧ на металлы [6, 7], полупроводники [6], кристаллы [9, 10], органику [5], а также при анализе жидкостей [8]. В большинстве работ использованы металлические НЧ (золотые или серебряные) с плазмонным резонансом в оптической области спектра. Выбор подобных НЧ обоснован их сравнительно высоким сечением поглощения оптического излучения, которое может существенно превышать их физические размеры [12]. Кроме того, они устойчивы к окислению в воздушной атмосфере в отличие от НЧ щелочных и щелочноземельных металлов, также обладающих плазмонным резонансом в видимой области спектра [12].

Большинство результатов получено при использовании одиночных импульсов первой либо второй гармоники YAG:Nd-лазера наносекундной длительности [5—8, 10], однако эффект наблюдается также при использовании фемтосекундных титан-сапфировых лазеров, в том числе в двухимпульсном режиме [9]. Основные причины усиления сигнала авторы видят в снижении порога пробоя [5, 6, 10], наведении в проводящих подложках токов плазмонными колебаниями заряда в НЧ [6], взаимодействии плазмы с мишенью [10].

В работе [13] используется несколько иной подход: анализируемый образец переводится в НЧ, а затем прессуется в таблетку. Показано, что использование образца, состоящего из НЧ оксида цинка, дает увеличение интенсивности линий и снижение порога пробоя до двух порядков. Одной из главных причин полученного эффекта авторы считают снижение толщины слоя вещества, взаимодействующего с излучением, что обеспечивает более эффективное испарение и атомизацию образца. Наноструктуры, усиливающие интенсивность спектральных линий при ЛИЭС, могут формироваться прямо на поверхности образца при лазерном воздействии. В [14] на поверхности кремния с помощью фемтосекундных лазерных импульсов при пониженном давлении сформированы наноразмерные решетки, воздействие на которые приводит к увеличению интенсивности линий кремния и росту ионного тока. Причину данного эффекта авторы видят в снижении коэффициента отражения вещества при формировании таких структур.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных NELIBS, факторы, обеспечивающие усиление аналитического сигнала, нельзя считать установленными в полной мере. Цель настоящей работы — дальнейшее продвижение в решении данной проблемы.

Синтез и определение характеристик наночастиц. НЧ получены методом лазерной абляции в жидкости [15]. Реализована горизонтальная схема лазерной абляции, что позволяет уменьшить рассеяние лазерного излучения на пузырьках, образовавшихся в результате испарения и разложения окружающей жидкости под действием предыдущих лазерных импульсов. Нарботка НЧ проводилась

с использованием YAG:Nd-лазера, работающего в двухимпульсном режиме с частотой 10 Гц на основной (1064 нм) гармонике. Энергия каждого импульса 50 мДж, длительность по полувысоте 10 нс. Задержка между импульсами 10 мкс обеспечивала наиболее эффективную абляцию материала мишени. Лазерное излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 50 мм на пластину золота, погруженную в кювету с ацетоном. Пластина располагалась в держателе, закрепленном на координатном XY-столике, который обеспечивал непрерывное перемещение мишени в перпендикулярной лазерному лучу плоскости для предотвращения формирования глубокого кратера и изменения условий абляции. Выбор ацетона в качестве рабочей жидкости объясняется стабильностью получаемых частиц и его высокой летучестью, что обеспечивает более быстрое нанесение частиц из раствора. Объем ацетона в кювете 50 мл.

О получении НЧ свидетельствуют приобретение раствором характерной окраски и появление в спектре полосы плазмонного поглощения (рис. 1, кривая 1). Полученные путем лазерной абляции в жидкости НЧ имеют некоторое распределение по размерам [15]. Оценка диаметра НЧ, выполненная по положению максимума плазмонного поглощения [16], ~50 нм. При нанесении НЧ на поверхность образца наблюдается сдвиг частоты плазмона (кривая 2), обусловленный взаимодействием НЧ между собой и с поверхностью образца.

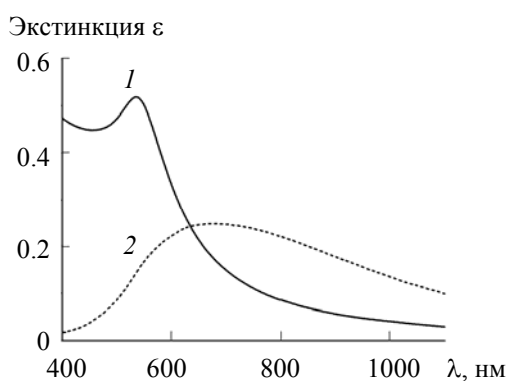


Рис. 1. Спектры поглощения наночастиц золота в ацетоне (1) и после их осаждения на поверхность стальной мишени (2)

Спектр поглощения коллоидного раствора измерен с помощью спектрофотометра Cary 500 Scan. В случае НЧ, нанесенных на сталь, использован фотометр Proscan MC 123, работающий в режиме отражения.

Концентрацию золота в коллоидном растворе определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCap Q (Thermo Scientific). В стакан объемом 50 см³ помещали 5 см³ наработанного раствора и выпаривали на водяной бане. Затем с использованием мерной 5-мл пипетки (ГОСТ 29228) в стакан добавляли 6 см³ х.ч. соляной (ГОСТ 3118-77) и 3 см³ азотной кислоты, что приводило к растворению осадка. Раствор выпаривали до объема 1—2 см³, добавляли 10 см³ соляной кислоты, переносили в мерную колбу, доводили до объема 200 см³ водой и перемешивали. Полученные растворы анализировались стандартным образом с помощью масс-спектрометра, предварительно откалиброванного по водным эталонам с добавкой соответствующего количества соляной кислоты. Концентрация золота в коллоидном в растворе составила 18 мг/л.

Установка и методика измерений. Схема установки для ЛИЭС-экспериментов представлена на рис. 2. Она состоит из YAG:Nd-лазера, генерирующего основную гармонику с параметрами: длина волны 1064 нм, энергия лазерного импульса $<70 \pm 5$ % мДж, длительность импульса 6—8 нс, частота следования импульсов 10 Гц. Диаметр лазерного луча ≤ 10 мм, расходимость 1.5 мрад. Для увеличения диаметра пучка и, соответственно, угла схождения лазерного излучения при фокусировке на образец использован телескоп с трехкратным увеличением. Лазерный факел отображался 1:1 на торец кварцевого оптоволоконна с помощью ахроматического объектива с фокусным расстоянием 20 мм. Отбор излучения проводился под углом 20° к поверхности мишени, чтобы избежать экранирования части излучения мишенью. Фокусное расстояние и апертура спектрометра 380 мм и 1:4.7.

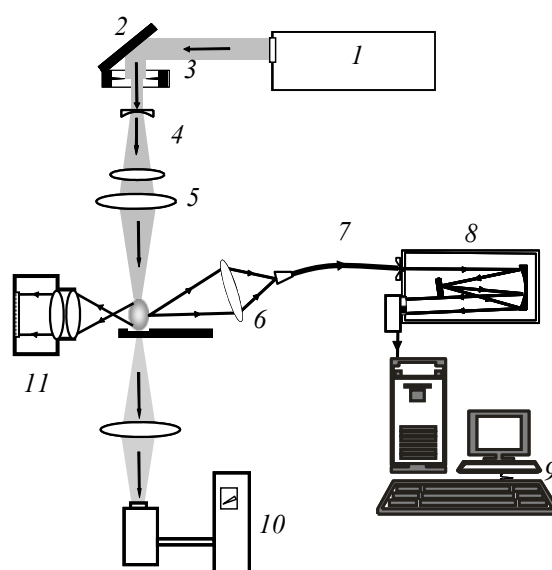


Рис. 2. Схема установки: 1 — лазер, 2 — поворотное зеркало, 3 — диафрагма, 4 — телескоп, 5 — фокусирующая линза, 6 — объектив, 7 — оптоволокно, 8 — спектрограф, 9 — компьютер, 10 — калориметрический измеритель мощности, 11 — цифровая камера/фотоэлектрический преобразователь

Спектрометр снабжен дифракционной решеткой 600 штр./мм, размер входной щели 35 мкм. Спектры излучения зарегистрированы ПЗС-детектором Toshiba 1205D с 2048 светочувствительными элементами размером 14×200 мкм. Для измерения доли лазерного излучения, прошедшего через плазму и образец, за образцом располагался калориметрический измеритель мощности ИМО-2. Регистрация изображения лазерного факела осуществлялась с помощью цифровой камеры Panasonic DMC-F1-S с дополнительным короткофокусным объективом. Для устранения засветки регистрация велась через светофильтр HC-10 толщиной 2 мм. Осциллограммы излучения лазерного факела получены с помощью фотоэлемента ФЭК29КПУ, нагруженного на резистор 75 Ом, подключенный ко входу цифрового осциллографа BORDO B-422. Для дискриминации влияния рассеянного лазерного излучения использован светофильтр СЗС25 толщиной 3 мм с полосой пропускания в диапазоне 300—650 нм.

В качестве анализируемого образца выбрана нержавеющая сталь марки 08X18H10T. Усиление сигнала определялось как отношение интенсивности спектральных линий $I_{\text{нч}}/I_0$ в спектрах, полученных в одинаковых условиях с нанесенными на образец НЧ ($I_{\text{нч}}$) и без НЧ (I_0). Процедура анализа включала в себя предварительное обдиривание поверхности образца лазерными импульсами для удаления загрязнений и микрошероховатостей, регистрацию неусиленного сигнала ЛИЭС (I_0), последовательное нанесение двух капель коллоидного раствора с НЧ по 5 мкл на очищенный участок, регистрацию усиленного сигнала ЛИЭС ($I_{\text{нч}}$) после полного высыхания капель. Измерение каждого из сигналов проводилось в 10 точках с последующим усреднением. При высыхании капля образовывалась пятно диаметром ~4 мм. В результате плотность НЧ золота на поверхности мишени составила $\sim 1.4 \cdot 10^{-3}$ мг/см².

Результаты и их обсуждение. На рис. 3 приведены типичные спектры плазменного факела, возбуждаемого на исходном образце и образце с нанесенными на поверхность НЧ золота. Наряду с увеличением интенсивности линий при воздействии на образец с НЧ наблюдается рост размеров факела, сопровождающийся усилением интегрального излучения плазмы (рис. 4, 5). С увеличением плотности мощности лазерного излучения относительная разница между временными развертками интенсивности излучения факела с нанесенными НЧ и без НЧ снижается. При меньших плотностях мощности (1 и 1.6 ГВт/см²) нанесение НЧ золота на стальной образец приводит к увеличению интенсивности излучения факела на всей временной шкале, но уже при плотности мощности ≥ 2.2 ГВт/см² осциллограммы свечения практически совпадают.

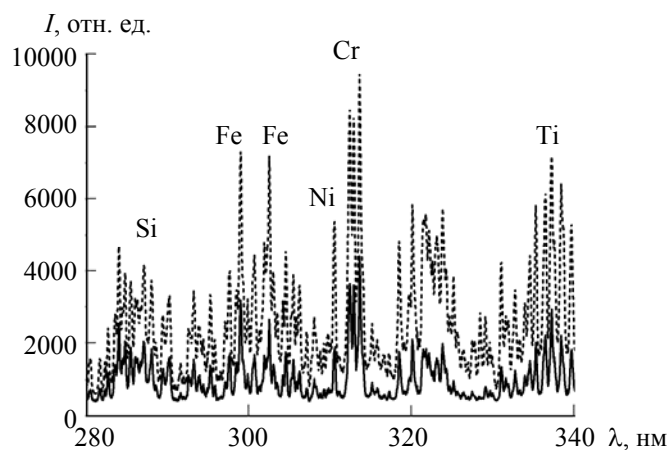


Рис. 3. Спектры излучения лазерного факела на поверхности образца стали 08X18N10T (плотность мощности 1.6 ГВт/см^2): сплошная линия — без нанесенных НЧ, штриховая — с нанесенными НЧ золота

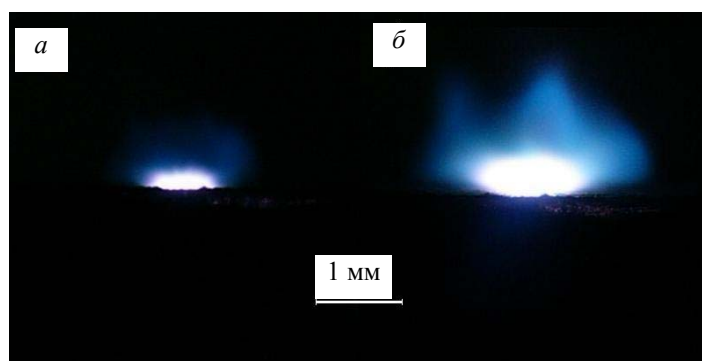


Рис. 4. Изображения лазерного факела на поверхности стали, зарегистрированные через светофильтр НС-10: *a* — в отсутствие НЧ, *б* — с нанесенными НЧ; энергия в импульсе 26 мДж

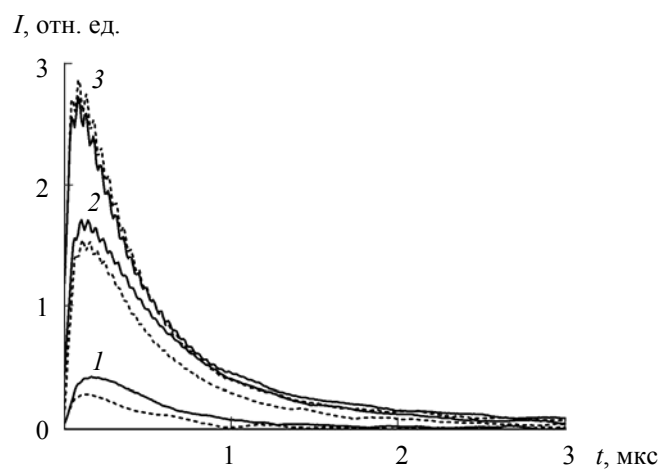


Рис. 5. Осциллограммы интенсивности излучения лазерного факела на поверхности стали с нанесенными НЧ золота (сплошные линии) и без НЧ (штриховые линии) при плотности мощности лазерного излучения 1 (1), 1.6 (2) и 2.2 ГВт/см^2 (3)

Влияние плотности мощности лазерного излучения на усиление НЧ сигнала ЛИЭС исследовано в диапазоне 1—3.5 ГВт/см². При меньших плотностях мощности сигнал не регистрировался, а при больших “уходил” в насыщение. Зона отбора излучения факела находилась на расстоянии 1 мм от поверхности образца. В зоне, удаленной от поверхности, данные для плотности мощности 1 ГВт/см² достаточно условные, поскольку сигнал, полученный без нанесения НЧ, находился на пределе регистрации.

В табл. 1 и 2 приведены данные по усилению спектральных линий, зарегистрированных в эксперименте, для различных плотностей мощности и зон отбора излучения лазерного факела. Наибольшее усиление интенсивности, обусловленное нанесенными НЧ золотом, наблюдалось при воздействии первого импульса. При последующих импульсах влияние НЧ снижалось и к четвертому и пятому импульсам усиление сигнала практически отсутствовало. Очевидно, это обусловлено выносом/испарением НЧ золотом с поверхности и практическим их отсутствием при последующих импульсах. Это особенно заметно при увеличении плотности мощности. Так, при плотности мощности 3.5 ГВт/см² максимальное усиление $I_{нч}/I_0 = 1.1—1.8$ наблюдалось лишь для первого импульса, при последующих импульсах усиление не зарегистрировано.

Интенсивность аналитического сигнала определяется концентрацией излучающих частиц в плазме, эффективностью их возбуждения и размером плазмы. Таким образом, одной из возможных причин усиления сигнала может быть увеличение эрозии материала. С целью получения более достоверных данных о формировании эрозионных кратеров измерения их параметров проводились после воздействия 200 лазерных импульсов. В режиме с использованием НЧ их нанесение на образец осуществлялось через каждые пять импульсов. Измерение глубины лазерных кратеров показывает, что нанесение НЧ не ведет к увеличению глубины кратера: при плотности мощности 1 ГВт/см² (для которой усиление интенсивности спектральных линий наибольшее) кратер, образующийся после 200 импульсов, при нанесении НЧ и без них имеет глубину ~29 и 31 мкм. Диаметр кратера в обоих случаях также практически одинаковый (~550 мкм). Влиянием материала НЧ можно пренебречь, так как общий объем материала НЧ, нанесенных на поверхность, на три порядка меньше объема кратера. Таким образом, нанесение НЧ на образец не приводит к заметному увеличению общего выноса материала мишени.

Т а б л и ц а 1. Усиление интенсивности спектральных линий $I_{нч}/I_0$ в результате нанесения НЧ после воздействия лазерных импульсов различной плотности мощности (расстояние до поверхности мишени 1 мм)

Плотность мощности	1 ГВт/см ²					1.6 ГВт/см ²				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Fe I 298.357 нм	11	4.0	3.1	3.3	2.4	2.3	1.3	1.2	1.1	1.0
Fe I 330.597 нм	32	9.8	7.0	5.1	6.1	3.9	1.5	1.3	1.2	1.1
Fe I 376.378 нм	28	7.9	5.7	5.5	4.8	3.0	1.4	1.3	1.2	1.1
Ni I 310.155 нм	35	11.9	7.3	8.0	7.9	3.4	1.6	1.5	1.3	1.2
Ni I 341.476 нм	34	9.5	7.1	6.4	5.6	3.1	1.4	1.3	1.2	1.1
Ti II 334.941 нм	25	6.1	4.1	4.4	3.2	3.1	1.1	1.1	1.0	1.0
Si I 288.158 нм	17	6.6	5.9	6.1	5.7	3.3	1.2	1.1	1.0	1.0
Cr I 359.348 нм	38	9.2	6.3	6.3	5.7	3.3	1.3	1.2	1.1	1.1
Cr II 313.205 нм	6.7	2.8	2.2	2.0	1.8	2.1	1.2	1.1	1.0	1.0
Плотность мощности	2.2 ГВт/см ²					3.5 ГВт/см ²				
Fe I 298.357 нм	2.0	1.2	1.1	1.0	1.0	1.2	1.1	0.9	1.0	1.0
Fe I 330.597 нм	2.3	1.2	1.1	1.0	1.0	1.5	1.1	0.9	1.0	1.0
Fe I 376.378 нм	2.0	1.2	1.1	1.1	1.0	1.6	1.2	1.1	1.1	1.0
Ni I 310.155 нм	1.8	1.3	1.1	1.1	1.1	1.9	1.5	1.2	1.2	1.1
Ni I 341.476 нм	2.0	1.3	1.1	1.1	1.0	1.5	1.2	1.0	1.1	1.0
Ti II 334.941 нм	2.2	0.9	1.0	1.1	1.1	1.2	0.8	0.9	1.1	1.0
Si I 288.158 нм	2.2	1.1	1.0	1.0	1.0	1.2	1.0	0.9	1.0	0.9
Cr I 359.348 нм	2.1	1.2	1.1	1.0	1.0	1.8	1.2	1.0	1.1	1.0
Cr II 313.205 нм	1.9	1.2	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	0.9	1.0	0.9

Т а б л и ц а 2. Усиление интенсивности спектральных линий ($I_{нч}/I_0$) в результате нанесения НЧ при отборе излучения из различных зон лазерного факела (первый импульс, плотность мощности 1 ГВт/см²)

Расстояние до поверхности, мм	0	0.35	0.7	0.9
Fe I 298.357 нм	1.0	1.3	2.7	6.1
Fe I 330.597 нм	1.4	1.8	9.0	30.7
Fe I 376.378 нм	1.5	1.8	4.4	16.7
Ni I 310.155 нм	1.6	2.0	7.4	14.2
Ni I 341.476 нм	1.5	1.9	6.4	27.0
Ti II 334.941 нм	1.3	1.6	4.3	11.4
Si I 288.158 нм	1.2	1.6	6.5	13.0
Cr I 359.348 нм	1.3	1.7	4.1	14.0
Cr II 313.205 нм	1.1	1.3	2.1	4.9
Фон 316.2 нм	1.3	1.7	4.4	2.5

Усиление интенсивности излучения лазерной плазмы при нанесении НЧ может быть также обусловлено более эффективным поглощением лазерного излучения. Подтверждением этому служат данные табл. 3, полученные на прозрачном для лазерного излучения образце (предметное стекло микроскопа). Видно, что в случае нанесения НЧ на стекло доля поглощенного (участвующего в плазмообразовании) лазерного излучения возрастает. (При энергии в импульсе 20 и 30 мДж в режиме без нанесения НЧ плазмообразование вообще отсутствует.)

Т а б л и ц а 3. Доля лазерного излучения, прошедшего через плазму при лазерном воздействии на поверхность стекла до и после нанесения НЧ, в зависимости от энергии в импульсе

Энергия в импульсе, мДж	0	30	48	55	68
Без НЧ	Нет плазмообразования		82 %	72 %	69 %
С НЧ	52 %	48 %	51 %	43 %	42 %

Пятна поражения от однократного воздействия лазерного импульса на стекло до и после нанесения НЧ золота приведены на рис. 6. Несмотря на одинаковые условия лазерного воздействия (энергию, длительность, глубину фокусировки) пятна поражения существенно различаются. Пятно поражения на стекле с нанесенными НЧ имеет поверхностный характер и мало заметно, в то время как на чистом стекле происходит формирование дефектов, связанных не столько с испарением, сколько с раскалыванием стекла, на что затрачивается часть энергии лазерного излучения. Размеры и форма таких дефектов могут существенно варьироваться даже при неизменном лазерном воздействии. Наличие НЧ на поверхности образца приводит к формированию плазмы на более ранних стадиях лазерного импульса. Плазма экранирует поверхность мишени от последующего воздействия лазерного импульса, что снижает воздействие лазерного излучения на материал. Однако за счет поглощения плазмой большей доли энергии создаются условия для более эффективной атомизации и возбуждения испаряемого материала.

Таким образом, при нанесении НЧ на поверхность образца возрастают размер, интенсивность и длительность свечения плазмы, в то же время не наблюдается увеличения эрозии материала. Несмотря на отсутствие увеличения эрозии материала при лазерном воздействии на поверхность образца с НЧ, их нанесение приводит не только к росту интенсивности, но и к появлению самопоглощения спектральных линий, в частности, резонансная атомная линия алюминия Al I 309.271 нм становится самообращенной (рис. 7). Следовательно, нанесение НЧ все же приводит к росту количества атомов мишени в плазме, однако данный эффект, вероятно, вызван не увеличением выносимой массы как таковой, а более эффективной атомизацией и возбуждением вынесенного материала.

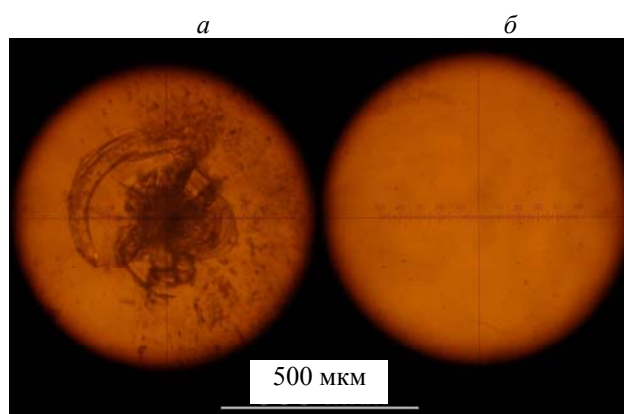


Рис. 6. Область лазерного воздействия на светофильтр ЖС4 в отсутствие НЧ золота (*a*) и с нанесенными НЧ (*б*) при плотности мощности лазерного излучения 3.5 ГВт/см^2

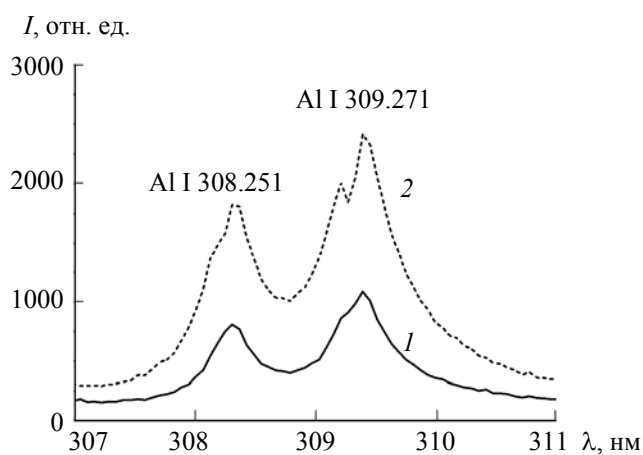


Рис. 7. Атомные линии алюминия в спектрах алюминиевого образца, полученных без нанесения НЧ (*1*) и с нанесенными НЧ золота (*2*)

В отличие от линий элементов, входящих в состав анализируемого материала, для которых нанесение НЧ на образец приводит к росту интенсивности, интенсивности линий элементов окружающего газа уменьшаются. При нанесении НЧ на нержавеющую сталь интенсивность линии азота (воздуха) N I 744.230 нм в лазерной плазме при плотности мощности 1.0, 1.6, 2.2, 2.8 и 3.5 ГВт/см^2 ослабляется в 2.2, 2.0, 1.7, 1.4 и 1.3 раз соответственно.

Наибольшее усиление интенсивности спектральных линий наблюдается при наименьшей плотности мощности и в зонах, удаленных от поверхности. Такое поведение хорошо согласуется с усилением за счет снижения порога плазмообразования: поскольку лазерные импульсы имеют колоколообразную форму, для более мощных импульсов порог плазмообразования достигается быстрее и вклад от его снижения меньше. Рост же усиления сигнала в более удаленных зонах, вероятно, вызван увеличением размеров плазмы за счет большей поглощаемой энергии.

Заключение. Нанесение наночастиц золота на образец позволяет усиливать аналитический сигнал лазерной искровой спектроскопии, эффект усиления наблюдается для первых двух-трех воздействующих лазерных импульсов. Величина усиления сигнала зависит от плотности мощности и зоны, из которой регистрируется излучение плазмы. Для больших плотностей мощности и приповерхностных зон лазерного факела усиление сигнала меньше, чем для удаленных зон и малых плотностей мощности. При нанесении наночастиц на поверхность образца не наблюдалось увеличения эрозии анализируемого материала, наоборот, нанесение наночастиц приводило к незначительному снижению выноса анализируемого материала. Усиление сигнала, вероятно, является следствием увеличения доли лазерного излучения, участвующего в процессе плазмообразования, за счет более раннего

наступления пробоя, роста концентрации электронов на начальных стадиях развития плазмы, что приводит к увеличению размеров факела и времени свечения плазмы. Несмотря на отсутствие роста эрозии материала при нанесении наночастиц на исследуемый образец, наблюдается увеличение самопоглощения спектральных линий, что может быть обусловлено более эффективной атомизацией выносимого материала. Одновременно с ростом интенсивности линий элементов, входящих в состав анализируемого материала, происходит снижение интенсивности спектральных линий окружающего газа.

Исследования выполнены в рамках совместного Белорусско-Сербского научно-технического проекта Ф18СРБГ-004 “Повышение аналитических характеристик лазерно-искровой спектроскопии на основе осаждения металлических наночастиц на анализируемый образец”.

- [1] **D. W. Hahn, N. Omenetto.** *Appl. Spectrosc.*, **66** (2012) 347—419
- [2] **Y. Li, D. Tian, Y. Ding, G. Yang, K. Liu, C. Wang, X. Han.** *Appl. Spectr. Rev.*, **53** (2018) 1—35
- [3] **В. А. Бобырев, В. И. Бойко, Ф. В. Бункин, В. С. Лукьянчук, Е. Р. Царев.** *Изв. АН СССР*, **51** (1987) 1180—1187
- [4] **M. A. Fikiet, S. R. Khandasammy, E. Mistek, Y. Ahmed, L. Halmkov, J. Bueno, I. K. Lednev.** *Spectrochim. Acta, A*, **197** (2018) 255—260
- [5] **T. Ohta, M. Ito, T. Kotani, T. Hattori.** *Appl. Spectrosc.*, **63** (2009) 555—558
- [6] **A. De Giacomo, R. Gaudioso, C. Koral, M. Dell’Aglia.** *Spectrochim. Acta, B*, **98** (2014) 19—27
- [7] **L. Sládková, D. Prochazka, P. Pořízka, P. Škarková, M. Remešová, A. Hrdlička, K. Novotný, L. Čelko, J. Kaiser.** *Spectrochim. Acta B*, **127** (2017) 48—55
- [8] **D. Dong, L. Jiao, X. Dua, C. Zhao.** *Chem. Commun.*, **53** (2017) 4546—4549
- [9] **F. Yang, L. Jiang, S. Wang, Z. Cao, L. Liu, M. Wang, Y. Lu.** *Opt. Laser Technol.*, **93** (2017) 194—200
- [10] **C. Koral, M. Dell’Aglia, R. Gaudioso, R. Alrifai, M. Torelli, A. De Giacomo.** *Talanta*, **182** (2018) 253—258
- [11] **M. Dell’Aglia, R. Alrifai, A. De Giacomo.** *Spectrochim. Acta, B*, **148** (2018) 105—112
- [12] **M. A. Garcia.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (2011) 283001
- [13] **A. M. El Sherbini, C. G. Parigger.** *Spectrochim. Acta, B*, **116** (2016) 8—15
- [14] **K. K. Anoop, N. Verma, N. Joy, S. S. Harilal, R. Philip.** *Phys. Plasmas*, **25** (2018) 063304
- [15] **V. S. Burakov, N. V. Tarasenko, A. V. Butsen, V. A. Rozantsev, M. I. Nedel’ko.** *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **30** (2005) 107—112
- [16] **W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig.** *Anal. Chem.*, **79** (2007) 4215—4221