

## ОРТОГОНАЛЬНАЯ И КОЛЛИНЕАРНАЯ СХЕМЫ В ДВУХИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА

А. С. Закускин<sup>1</sup>, А. М. Попов<sup>1</sup>, С. М. Зайцев<sup>1</sup>,  
Н. Б. Зоров<sup>1</sup>, М. В. Бельков<sup>2</sup>, Т. А. Лабути<sup>1,3\*</sup>

УДК 543.42:621.375.826:546.13

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3, Россия; e-mail: timurla@laser.chem.msu.ru

<sup>2</sup> Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Институт океанологии им. П. П. Ширшова Российской АН, Москва, Россия

(Поступила 22 ноября 2016)

Рассмотрены коллинеарная и ортогональная схемы сведения лучей в двухимпульсной лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) при определении хлора в растениях и бетоне по линии Cl I 837.59 нм. Обнаружено, что отношение сигнал/шум немного ниже для ортогональной схемы из-за нестабильности пространственного положения пробоя вторым импульсом. В то же время подавление в этой схеме мешающих молекулярных полос позволяет увеличить чувствительность ЛИЭС при определении хлора в растительном сырье.

**Ключевые слова:** лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, хлор, растение, бетон.

We have considered collinear and orthogonal configurations of double-pulse laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for the chlorine determination in plants and concrete by Cl I 837.59 nm line. It has been found that the signal-to-noise ratio is slightly lower in the orthogonal configuration due to spatial instability of the second breakdown. At the same time, the suppression of interfering molecular bands in this case can increase the LIBS sensitivity of chlorine analysis in plant materials.

**Keywords:** laser-induced breakdown spectrometry, chlorine, plant, concrete.

**Введение.** Прямое определение газообразующих неметаллов (хлора, азота, фтора и др.) в твердых пробах — одна из наиболее сложных и по-прежнему актуальных задач в области химического анализа, поскольку при переведении пробы в раствор неизбежны потери анализируемого компонента в виде газообразных соединений. В частности, важно определение содержания хлора в растениях, так как этот микроэлемент принимает участие в большинстве обменных процессов растительного организма [1]. Другая важная задача — определение содержания хлора, углерода и серы в бетонах. С наличием этих элементов связаны процессы коррозии бетона, которые могут приводить к его разрушению [2]. В обоих случаях предпочтительно использование экспрессного прямого метода анализа твердых проб с возможностью проведения измерений в полевых условиях. Одним из таких методов является лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС), основанная на воздействии на пробу сфокусированного лазерного излучения. При этом происходит испарение небольшого количества вещества с образованием плазмы. Эмиссионный спектр плазмы используется для выполнения качественного и количественного анализа исходной пробы [3]. Основные преимущества ЛИЭС — высокая скорость регистрации эмиссионного сигнала, возможность одновременного определения не-

---

## ORTHOGONAL AND COLLINEAR CONFIGURATIONS OF DOUBLE PULSE LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROMETRY FOR SENSITIVE CHLORINE ANALYSIS

A. S. Zakuskin<sup>1</sup>, A. M. Popov<sup>1</sup>, S. M. Zaytsev<sup>1</sup>, N. B. Zorov<sup>1</sup>, M. V. Belkov<sup>2</sup>, T. A. Labutin<sup>1,3\*</sup>  
(<sup>1</sup> M. V. Lomonosov Moscow State University, 1, bld. 3 Leninskie Gory, Moscow, 119234, Russia; e-mail: timurla@laser.chem.msu.ru; <sup>2</sup> B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; <sup>3</sup> P. P. Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia)

скольких элементов, проведения локального анализа, а также относительная простота конструкции, что позволяет проводить аналитические измерения в полевых условиях.

Один из основных недостатков ЛИЭС — ее недостаточная чувствительность при определении ряда элементов, особенно неметаллов. Причина этого заключается в высоких потенциалах возбуждения атомов неметаллов и низкой степени атомизации в лазерной плазме. Поэтому для возбуждения атомов требуется обеспечить условия для создания более плотной и горячей плазмы [4]. Для этого проводят, например, испарение в струе инертного газа [5] или используют дополнительное возбуждение в электрическом разряде [6]. В этих случаях удается добиться существенного снижения пределов обнаружения. Другим путем решения проблемы недостаточной чувствительности метода ЛИЭС при определении неметаллов считается использование двухимпульсного варианта испарения пробы. Этот подход представляется особенно интересным, так как позволяет увеличить интенсивность эмиссионных линий в спектре лазерной плазмы более чем в 10—100 раз [7] и не вносит существенного усложнения в конструкцию ЛИЭС-системы, оставляя возможность использования портативных систем. Иногда работают с множественными импульсами в течение одной вспышки лампы накачки, однако наиболее распространены двухимпульсные конфигурации, использующие лучи двух отдельных лазеров. Эти лучи могут быть направлены коллинеарно или ортогонально. В первом случае они фокусируются в одной точке на поверхности образца, во втором — один луч перпендикулярен поверхности, а другой параллелен ей. Параллельный луч может идти первым, образуя искру в воздухе до испарения анализируемого вещества (предабляция), либо вторым, дополнительно нагревая материал, вынесенный первым импульсом [8].

Цель данной работы — сравнение чувствительности определения хлора методом ЛИЭС в растительном сырье и бетонах при использовании коллинеарного и ортогонального вариантов двухимпульсного режима испарения.

**Эксперимент.** Использован экспериментальный макет ЛИЭС-спектрометра, подробно описанный в [9], в двухимпульсном коллинеарном и ортогональном вариантах (рис. 1). Излучение второй гармоники ( $\lambda = 532+532$  нм) Nd:YAG-лазеров Lotis Tii LS-2134UTF (диаметр пучка 6 мм) и Lotis Tii LS-2137/2 (8 мм) с помощью оптической системы, состоящей из диэлектрических зеркал (Thorlabs) с коэффициентом отражения  $R > 99.5\%$  и прямоугольных призм из кварцевого стекла, направлялось на образец. Лазерное излучение, падающее на образец, фокусировалось ахроматическим объективом SIGMA KOKI NUDL-30-150P ( $f = 151.5$  мм) на 6 мм ниже поверхности во избежание пробоя на воздухе. Излучение, направленное параллельно поверхности образца, фокусировалось ахроматическим

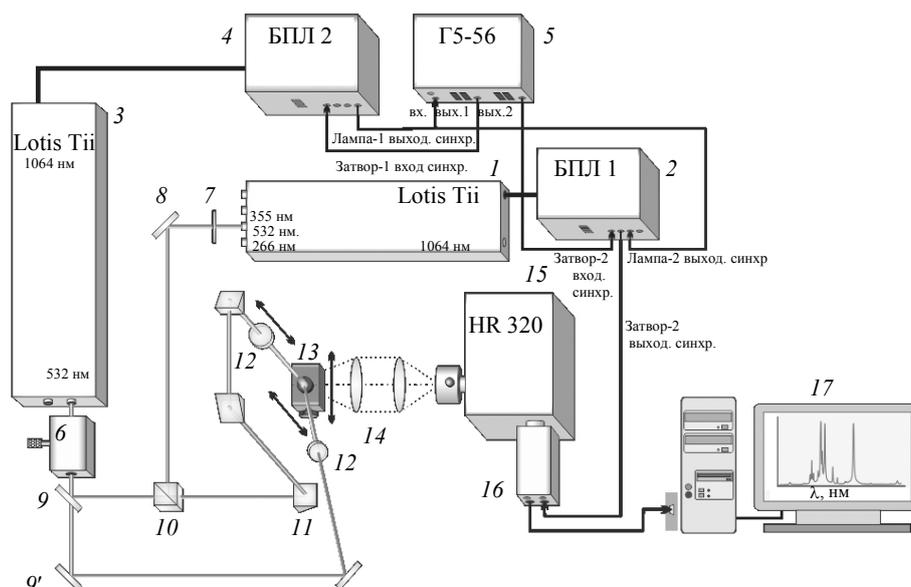


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1, 3 — Nd:YAG-лазеры; 2, 4 — блоки питания лазеров; 5 — генератор импульсов; 6 — аттенюатор; 7 — пластинка  $\lambda/2$ ; 8, 9 и 9' — зеркала; 10 — поляризационный куб; 11 — призма; 12 — собирающая линза; 13 — столик для образца; 14 — двухлинзовый конденсор; 15 — спектрограф; 16 — ПЗС-камера с усилителем яркости; 17 — компьютер

объективом Thorlabs ACA254-150—532 ( $f = 150$  мм). Излучение образующейся плазмы направлялось двухлинзовым конденсором  $14$  на входную щель (100 мкм) спектрографа HR 320 (ISA Instruments, США,  $f = 320$  мм, 1800 штр./мм), выполненного по схеме Черни—Тернера. Центры щели, линз и плазмы располагались на одной прямой. Спектр регистрировался ПЗС-камерой с усилителем яркости “Наногейт-2В” (НПП “Наноскан”, Россия). Первичная обработка и запись спектров на ПК проводились на разработанном программном обеспечении в среде LabVIEW.

При реализации коллинеарной схемы пучки от двух лазеров объединялись с помощью поляризационного куба  $10$  (Thorlabs, США, материал — кварц,  $\lambda = 532$  нм) и далее имели один оптический путь. В ортогональной схеме излучение лазера  $3$  направлялось параллельно поверхности образца на расстоянии  $\leq 1$  мм от нее и фокусировалось в центре плазмы, образующейся от пучка, падающего перпендикулярно поверхности. Для временной синхронизации двух лазеров использовалась следующая схема: синхроимпульс поджигает лампы накачки лазера  $1$  запускал генератор импульсов Г5-56 (СССР)  $5$ , от которого происходил запуск затворов лазеров и усилителя яркости ПЗС-камеры. Такая схема делала возможной регулировку задержки между лазерными импульсами. Для увеличения интенсивности регистрируемого сигнала использован режим накопления сигнала от нескольких лазерных импульсов. Считывание ПЗС-матрицы проводилось после определенного числа импульсов. В этом случае усилитель яркости работал в стробированном режиме, а экспозиция матрицы составляла промежуток времени от первого открытия затвора лазера  $1$  до окончания строба последнего импульса (рис. 2). Из-за особенностей поперечно-модовой структуры пучка лазера  $3$  (TEM<sub>00</sub>) не удавалось добиться стабильного пробоя на воздухе, поэтому рассмотрели вариант двухимпульсной ортогональной схемы, в которой луч, параллельный поверхности образца, следует вторым, дополнительно разогревая вещество, испаренное первым импульсом.

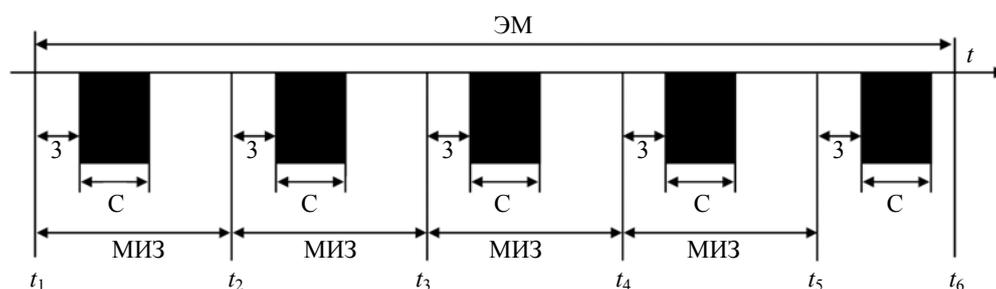


Рис. 2. Временная диаграмма работы камеры в режиме накопления сигнала от нескольких лазерных импульсов:  $t_1, \dots, t_6$  — моменты открытия затвора резонатора и лазерного импульса, ЭМ — экспозиция матрицы, З — задержка, С — строб, МИЗ — период повторения лазерных импульсов

В качестве образца растительного сырья использован государственный стандартный образец (ГСО) элодеи канадской (ЭК-1) (№ 8921-2007), представляющий собой предварительно высушенный порошковый материал с размером частиц  $< 160$  мкм, который прессовали в таблетки диаметром 12 мм под давлением  $1.4$  т/см<sup>2</sup>. Другой образец — имитатор бетона с заданным содержанием хлора. Процедура его изготовления подробно описана в [10].

**Результаты и их обсуждение.** В качестве аналитической линии хлора выбрана линия Cl I 837.59 нм. Использование других линий хлора для его определения связано со значительными трудностями. Во-первых, наиболее интенсивные резонансные линии хлора Cl I лежат в области вакуумного ультрафиолета 134—139 нм [11] и для их наблюдения требуется вакуумная камера, что значительно усложняет конструкцию оборудования и методику определения [12]. Во-вторых, линии в видимом диапазоне обладают крайне низкой интенсивностью за счет низких вероятностей переходов и существенно более высоких потенциалов возбуждения. Предпринятые попытки использовать ионные линии хлора Cl II вблизи 480 нм [13] сопряжены с трудностями возбуждения таких частиц. Следует отметить, что использование молекулярных полос CaCl, предложенное для определения хлора [14], сомнительно в условиях значительного варьирования содержания кальция.

При обработке спектров как бетона, так и растительного сырья обнаружены значительные колебания сигнала от импульса к импульсу. Для их уменьшения спектры нормированы на интенсивность линии углерода Cl I 833.52 нм. Шум рассчитан как стандартное отклонение фона вблизи аналитической линии. На рис. 3 представлены спектры лазерной плазмы, полученные при двухимпульсном

коллинеарном и ортогональном испарении бетона и элодеи канадской. Параметры экспериментальной установки приведены в табл. 1. В отличие от спектров бетона (рис. 3, *a*) в спектрах плазмы растительного сырья наблюдается ряд неидентифицируемых полос (рис. 3, *б*) вблизи аналитической линии Cl I 837.59 нм, соответствующих, по-видимому, молекулярным полосам с периферии лазерного факела. В табл. 2 сравниваются отношение сигнал/фон для линий Cl I 833.52 нм и Cl I 837.59 нм, отношение интенсивности линии хлора к уровню шума и к интенсивности линии железа Fe I 838.78 нм для различных вариантов двухимпульсного испарения. В случае бетона ни одна схема не дает явного преимущества по отношению сигнал/фон для всех линий в рассматриваемом диапазоне. Однако в ортогональной схеме в  $\sim 2$  раза ухудшается отношение Cl I 837.59/шум, что при близких интенсивностях линии хлора свидетельствует об увеличении шумов (измерения велись без накопления сигнала). Таким образом, явного преимущества ортогональная схема для определения хлора в бетонах на воздухе по сравнению с коллинеарной схемой не дает.

В случае образца элодеи канадской отношение интенсивности эмиссионной линии хлора к фону практически не изменяется при переходе от коллинеарного варианта к ортогональному. Однако отношение интенсивности линии хлора к интенсивности одной из молекулярных полос (полосы с максимумом 838.23 нм) существенно выше для двухимпульсной ортогональной схемы. Это можно объяснить тем, что в коллинеарном варианте второй лазерный луч дополнительно испаряет вещество с поверхности образца, увеличивая интенсивность и аналитической, и мешающих линий, в то время как в ортогональном варианте его энергия расходуется только на разогрев плазмы, что способствует диссоциации моноклоридов (CaCl и т. п.), содержащихся на периферии факела. Таким образом, для определения хлора в растительном сырье ортогональная схема предпочтительнее коллинеарной благодаря подавлению молекулярных полос и относительному увеличению интенсивности линии хлора.

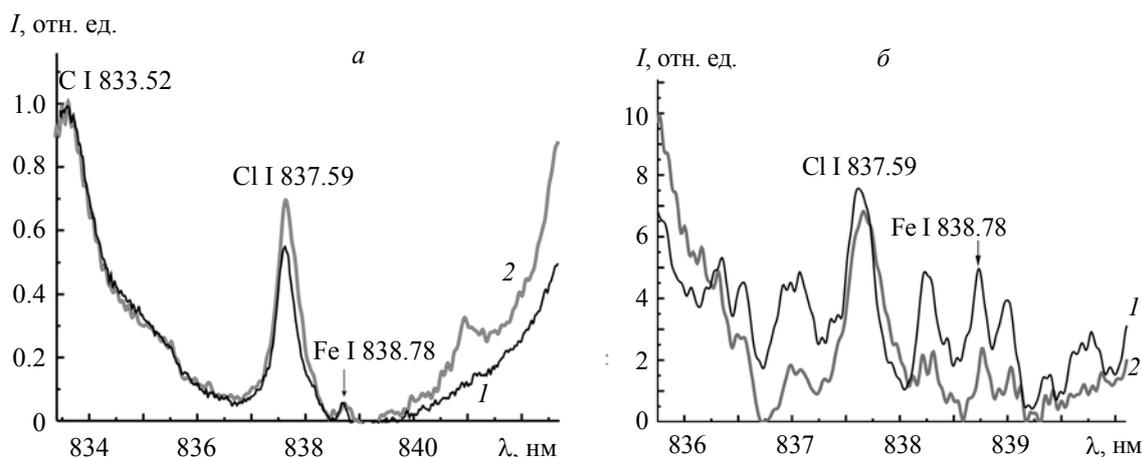


Рис. 3. Спектры образца бетона (*a*) и элодеи канадской ЭК-1 (*б*) в двухимпульсном коллинеарном (1) и ортогональном (2) режимах

Т а б л и ц а 1. Параметры экспериментальной установки

Образец	Бетон		Элодея канадская ЭК-1	
	коллинеарная	ортогональная	коллинеарная	ортогональная
Энергия импульсов, мДж	45 + 45	32.7 + 100	45 + 45	32.7 + 100
Межимпульсная задержка, мкс	1	0.5	2	0.5
Задержка после второго импульса, нс	1000	750	700	750
Время экспозиции, нс	750	750	700	750
Число импульсов для накопления сигнала	3	1	6	5

Т а б л и ц а 2. Сравнение двух режимов испарения

Образец	Параметр	Коллинеарная	Ортогональная
Бетон	С I 833.52 нм/фон	1.6	1.6
	С I 837.59 нм/фон	1.3	1.4
	С I 837.59 нм/шум	61	35
	С I 837.59 нм/Fe I 838.78 нм	9.1	10.2
ЭК-1	С I 837.59 нм/фон	1.2	1.1
	С I 837.59 нм/шум	9.3	7.9
	С I 837.59 нм/Fe I 838.78 нм	2.0	3.6
	С I 837.59 нм/838.23 нм (максимум молекулярной полосы)	1.4	5.0

**Заключение.** Сравнение коллинеарной и ортогональной схем двухимпульсной лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии для определения хлора в бетонах и растительности показало отсутствие значительных различий в величине аналитического сигнала и отношении сигнал/фон и сигнал/шум для линии С I 837.59 нм в случае испарения этих образцов на воздухе. Подавление молекулярных полос вблизи линии хлора при испарении образца растительного сырья в ортогональной схеме делает ее перспективной для увеличения чувствительности лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии при определении хлора в растительном сырье.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (анализ растений, грант 14-13-01386), Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Российского фонда фундаментальных исследований (анализ бетона, грант № 16-53-00203-Бел\_а).

- [1] **A. Kabata-Pendias.** Trace Elements in Soils and Plants, 4<sup>th</sup> Ed., CRC Press (2011) 385—401
- [2] **L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedefferri, E. Redaelli.** Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair, Wiley-VCH Verlag (2013) 49—69
- [3] **N. B. Zorov, A. M. Popov, S. M. Zaytsev, T. A. Labutin.** Russ. Chem. Rev., **84** (2015) 1021—1050
- [4] **T. A. Labutin, A. M. Popov, S. M. Zaytsev, N. B. Zorov, M. V. Belkov, V. V. Kiris, S. N. Raikov.** Spectrochim. Acta, B, **99** (2014) 94—100
- [5] **K. Sugiyama, T. Fijii, T. Matsumura, Y. Shioyama, M. Yamaguchi, K. Nemoto.** Appl. Opt., **49** (2010) 181—190
- [6] **В. С. Бураков, В. В. Кирис, С. Н. Райков.** Журн. прикл. спектр., **74**, № 3 (2007) 289—295 [V. S. Burakov, V. V. Kiris, S. N. Raikov. J. Appl. Spectr., **74** (2007) 321—327]
- [7] **V. I. Babushok, F. C. De Lucia Jr., J. L. Gottfried, C. A. Munson, A. W. Miziolek.** Spectrochim. Acta, B, **61** (2006) 999—1014
- [8] **E. Tognoni, G. Cristoforetti.** J. Anal. At. Spectrom., **29** (2014) 1318—1338
- [9] **S. M. Zaytsev, A. M. Popov, N. B. Zorov, T. A. Labutin.** J. Instrum., **9** (2014) P06010
- [10] **Т. А. Лабутин, А. М. Попов, С. Н. Райков, С. М. Зайцев, Н. А. Лабутина, Н. Б. Зоров.** Журн. прикл. спектр., **80**, № 3 (2013) 325—328 [T. A. Labutin, A. M. Popov, S. N. Raikov, S. M. Zaytsev, N. A. Labutina, N. B. Zorov. J. Appl. Spectr., **80** (2013) 315—318]
- [11] NIST Atomic Spectra Database; <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [12] **J. Jasik, J. Heitz, J. D. Pedaring, P. Veis.** Spectrochim. Acta, B, **64** (2009) 1128—1134
- [13] **T. Guenther, W. Jones, Y. Fu, B. Smith, N. Omenetto.** Abstr. 9<sup>th</sup> LIBS Conf., Chamonix, France (2016) 122
- [14] **M. Gaft, L. Nagli, N. Eliezer, Y. Groisman, O. Forni.** Spectrochim. Acta, B, **98** (2014) 39—47