

ПРЕДЕЛЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНОМ АЭРОЗОЛЕ В ФИЛАМЕНТНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С. С. Голик^{1,2}, А. Ю. Майор^{1,2}, В. В. Лисица^{1,2*}, Ю. С. Толстоногова^{1,2},
А. А. Ильин^{1,2}, А. В. Боровский², О. А. Букин²

УДК 543.42

¹ Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,
690041, Владивосток, Россия; e-mail: snap06@googlemail.com

² Дальневосточный федеральный университет,
690922, Приморский край, остров Русский, Россия

(Поступила 30 ноября 2020)

Оценены возможности метода филаментно-индуцированной эмиссионной спектроскопии для анализа элементного состава водных аэрозолей. Диаметр капель водного аэрозоля в атмосфере 0.8–2.0 мкм. Эмиссионные линии химических элементов возбуждались при филаментации фемтосекундных лазерных импульсов (60 фс, 800 нм, 4.4 мДж) в режиме слабой фокусировки линзой с фокусным расстоянием 500 мм. Получены пределы обнаружения Al (396.15 нм), Ba (553.35 нм), Ca (422.67 нм), Mg (285.21 нм), Na (588.99 нм) и Mn (403.08 нм) в водном аэрозоле 12.1, 41.7, 10.0, 7.3, 0.7 и 32.2 мг/л соответственно.

Ключевые слова: эмиссионный спектр, филаментно-индуцированная эмиссионная спектроскопия, предел обнаружения, атмосфера, водный аэрозоль, фемтосекундные импульсы.

The capabilities of filament-induced breakdown spectroscopy for the analysis of the elemental composition of water aerosols were estimated. The diameter of water aerosol droplets in the atmosphere was 0.8–2.0 μm. The emission lines of the chemical elements were excited by filamentation of femtosecond laser pulses (60 fs, 800 nm, 4.4 mJ) in the weak focusing mode by a lens with a focal length of 500 mm. The obtained limits of detection for Al (396.15 nm), Ba (553.35 nm), Ca (422.67 nm), Mg (285.21 nm), Na (588.99 nm), and Mn (403.08 nm) in a water aerosol were 12.1, 41.7, 10.0, 7.3, 0.7, and 32.2 mg/L, respectively.

Keywords: emission spectrum, filament-induced breakdown spectroscopy, limit of detection, atmosphere, water aerosol, femtosecond pulses.

Введение. Мониторингу состояния атмосферы уделяется значительное внимание, в том числе в связи с сильной антропогенной нагрузкой [1, 2]. Традиционные методы многочастотного лидарного зондирования атмосферы позволяют определять оптические [3, 4] и микрофизические [4, 5] характеристики атмосферных аэрозолей, а также косвенно — наличие таких загрязняющих компонентов, как сажа и пыль [6]. Один из перспективных методов определения химического состава атмосферных аэрозолей в режиме реального времени — метод филаментно-индуцированной эмиссионной спектроскопии (R-FIBS) [7]. В его основе лежит использование эффекта филаментации ультракоротких импульсов, при котором в атмосфере достигается плотность мощности лазерного излучения до $5 \cdot 10^{13}$ Вт/см² [8, 9]. Данной плотности мощности достаточно для возбуждения электронных переходов в атомах и молекулах [10]. Технология chirпирования фемтосекундных лазерных импульсов поз-

LIMITS OF DETECTION OF CHEMICAL ELEMENTS IN AN AQUEOUS AEROSOL IN FILAMENT-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

S. S. Golik^{1,2}, A. Yu. Mayor^{1,2}, V. V. Lisitsa^{1,2*}, Yu. S. Tolstonogova^{1,2}, A. A. Ilyin^{1,2}, A. V. Borovskiy²,
O. A. Bukin² (¹ Institute of Automation and Control Processes Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690041, Russia; e-mail: snap06@googlemail.com; ² Far Eastern Federal University, Russky Island, Vladivostok, 690922, Russia)

воляет управлять пространственным положением области филаментации пучка и генерировать плазму филаментов на значительных расстояниях в атмосфере [11, 12]. Несмотря на актуальность, существует относительно немного работ по развитию данного метода, обзор которых представлен в [13]. Основным преимуществом данного метода по сравнению с известными методами лазерного зондирования атмосферы является то, что R-FIBS может обеспечивать дистанционное обнаружение и измерение концентрации химических элементов, которые составляют атмосферный аэрозоль [14], а также некоторых молекулярных комплексов (в том числе в биологическом аэрозоле) [7, 15]. Кроме того, данный метод позволяет обнаруживать и измерять концентрацию химических элементов в жидкокапельном аэрозоле, включая туман и облака. Продемонстрированные на сегодняшний день возможности метода R-FIBS для анализа водного аэрозоля позволяют говорить о расстояниях порядка нескольких километров [7, 13].

Одна из важнейших характеристик метода R-FIBS — предел обнаружения (LOD). В настоящее время работ по этой теме крайне мало. Так, например, в [14] зарегистрирована эмиссионная линия натрия в атмосферном аэрозоле с расстояния 70 м и определен предел обнаружения Na в водном аэрозоле с расстояния 5 м, который составил 3 мг/л при энергии лазерного импульса 70 мДж. В [16] увеличено количество исследуемых химических элементов и определены пределы обнаружения Fe (127 мг/л), Cu (27 мг/л) и Pb (9 мг/л) в растворах FeCl_2 , CuCl_2 и PbCl_2 при энергии лазерного импульса 51 мДж с расстояния 5 м. Один из важнейших параметров при расчете LOD — зависимость интенсивности эмиссионной линии от концентрации вещества в исследуемом образце. Используя ее линейную аппроксимацию, можно определить угол наклона прямой к оси абсцисс, что позволяет рассчитать LOD исследуемого химического элемента. В настоящее время такая зависимость приведена только в [14] для Na, показана ее линейная аппроксимация и подробно описан расчет. В работе [16] в качестве примера представлен градуировочный график только для раствора FeCl_2 . Для демонстрации возможностей метода R-FIBS для качественного и количественного анализа атмосферных аэрозолей необходимы более детальный подход к обработке экспериментальных данных, а также исследование большего количества химических элементов.

Цель данной работы — определение пределов обнаружения элементов водных аэрозолей, содержащих Al, Ba, Ca, Mg, Na и Mn, методом R-FIBS. Эксперименты направлены на проверку возможности использования фемтосекундных лазеров с относительно низкой энергией импульса для метода R-FIBS. Лабораторный эксперимент организован таким образом, чтобы как можно лучше моделировать процесс филаментации в режиме самофокусировки коллимированных лазерных пучков в реальной атмосфере.

Эксперимент. Исследования проведены на экспериментальной установке ЦКП ИАПУ ДВО РАН (рис. 1). В качестве источника лазерного излучения на центральной длине волны 800 нм использован фемтосекундный лазерный комплекс 1 Spitfire Pro 40F-5W (SPTF-40F-1k-5W, Spectra Physics). Частота следования лазерных импульсов до 1 кГц, длительность 60 фс, энергия в импульсе 4.4 мДж. С помощью зеркального телескопа 2 начальный диаметр пучка лазерного излучения 9 мм уменьшался до 6 мм. Диэлектрическими зеркалами 3 и 4 излучение направлялось на плоско-выпуклую стеклянную линзу 5 с фокусным расстоянием 500 мм. Согласно [17], расстояние самофокусировки зависит от фокусного расстояния линзы, включенной в оптическую схему. Показано [18], что использование линзы с большим фокусным расстоянием приводит к началу процесса филаментации до геометрического фокуса линзы. В коллимированных пучках высокой мощности электронная плотность 10^{14} — 10^{15} см⁻³ [19, 20], что сопоставимо с электронной плотностью при филаментации в режиме самофокусировки [21]. Следовательно, можно использовать слабофокусированный лазерный пучок для моделирования эффекта самофокусировки на атмосферной трассе в лабораторных условиях. Генерация филамента происходит на переднем фронте аэрозоля, генерируемого внутри камеры 6, что моделирует реальные условия дистанционного зондирования атмосферных аэрозолей. В качестве генератора аэрозоля 7 применен небулайзер FlaemNuovaBoreal F400 компрессорного типа. Использован режим генерации водных капель с максимумом распределения в области 0.8—2.0 мкм. Вытяжка 12 поддерживает равномерный поток аэрозоля в камере. В качестве детектора использован спектрометр 10, состоящий из спектрографа Spectra Pro 2300 (Princeton Instruments, США) с шириной щели 30 мкм (дифракционная решетка 600 штр/мм) и 16-битной ПЗС-камеры со стробируемым ЭОП (Pi-MAX 3 1024i, Princeton Instruments, США). Излучение плазмы филаментов собиралось кварцевым коллиматором 8 (74-UV, Ocean Optics), установленным под углом 6° относительно оптической оси (для обеспечения лидарной схемы приемной системы) на расстоянии 10 см от филамента. Далее излучение

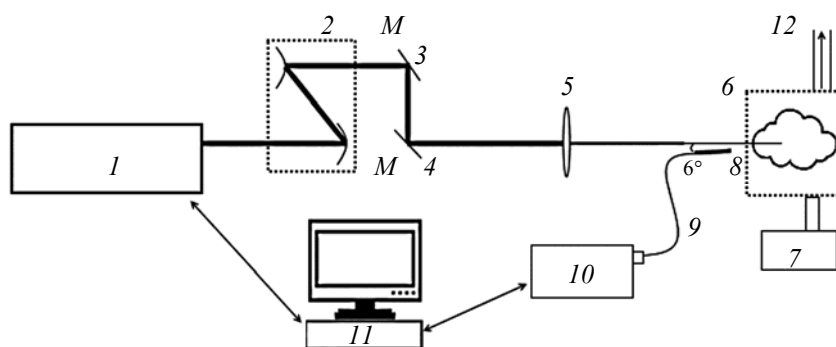


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

по кварцевому световоду 9 направлялось на входную щель спектрометра. Управление установкой осуществлялось с помощью персонального компьютера 11.

Для определения LOD химических элементов использованы государственные стандартные образцы водных растворов Al, Ba, Ca, Mg, Na и Mn с концентрацией 1 г/л. Более низкие концентрации получены путем разбавления исходных растворов бидистиллированной водой.

Спектры филаментации водного аэрозоля, образующегося в камере 6, зарегистрированы при различных концентрациях химических элементов. Проанализированы следующие эмиссионные линии: Al 396.15 нм, Ba 553.35 нм, Ca 422.67 нм, Mg 285.21 нм, Na 588.99 нм и Mn 403.08 нм. Анализ эмиссионных спектров для метода R-FIBS аналогичен методу лазерной искровой спектроскопии (LIBS). Известно, что для получения максимального отношения сигнал/фон при регистрации эмиссионных линий в методе LIBS необходимо регистрировать интенсивность линий с некоторой задержкой относительно лазерного импульса t_d [22]. Это связано с разной временной динамикой излучения сплошного спектра плазмы и линий элементов, возбуждаемых в плазме. Отметим, что в известных работах по R-FIBS в водном аэрозоле не проводился детальный анализ времени задержки t_d . Использовались задержки 5 [16] и 8 нс [14] после попадания лазерного излучения в аэрозольный слой. В настоящей работе исследована временная зависимость интенсивности эмиссионной линии атомов натрия в случае филаментации лазерного излучения в водном аэрозоле и временная динамика плазменного фона филамента на $\lambda = 588.0$ нм. Эксперименты проведены на водных аэрозолях, соответствующих двум типам распределения по размерам. Первый — максимальное гранулометрическое распределение аэрозолей в диапазоне 0.8—2.0 мкм, второй — максимум функции распределения диаметра аэрозоля на уровне 10 мкм. Первый тип распределения соответствует распределению фоновых аэрозолей в атмосфере, второй — атмосферным условиям, когда образуется водный аэрозоль типа тумана.

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 показаны зависимости интенсивностей линий дублета Na и фонового излучения филамента от времени. Время экспозиции детектора для одиночного спектра $t_g = 100$ нс, время накопления 300 с. Следовательно, при частоте 1 кГц результирующий спектр накапливался по 300 000 импульсов. Временная динамика интенсивностей практически одинакова для двух типов распределения аэрозолей по размерам. В обоих случаях максимальные отношения сигнал/фон начинают формироваться после временной задержки $t_d = 4$ нс. Поэтому в последующих измерениях при регистрации эмиссионных спектров филамента использована задержка регистрации эмиссионных линий относительно начала филаментации $t_d = 4$ нс [23]. Отметим, что вопрос об использовании данной задержки t_d для других элементов остается открытым и требует дополнительных исследований. Однако по аналогии с методом LIBS взята задержка 4 нс для всех элементов данной работы.

На рис. 3 представлены спектры эмиссионных линий исследуемых химических элементов в атмосферном аэрозоле, полученные методом R-FIBS, по аналитическим длинам волн которых строились градуировочные графики.

На рис. 4 представлены зависимости интенсивности эмиссионных линий исследуемых химических элементов от их концентрации в атмосферном аэрозоле. Каждая точка получена в результате шести последовательных измерений. Погрешности рассчитаны по выражению [24]:

$$\Delta I = t \sigma \sqrt{n}, \quad (1)$$

где $t = 2.571$ — коэффициент Стьюдента для достоверности измерений 95 %; σ — стандартное отклонение; n — число измерений. Все графики аппроксимированы линейной зависимостью.

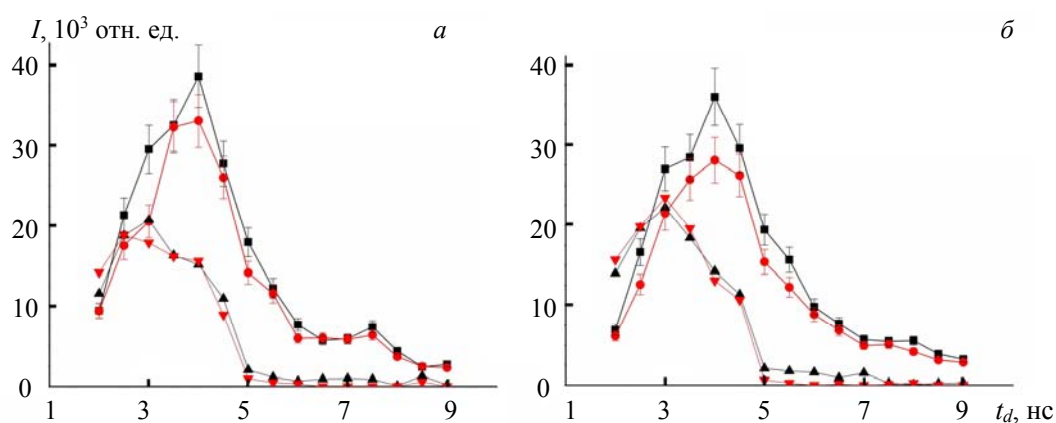


Рис. 2. Зависимости интенсивностей линий и фона Na 588.99 (■,▲) и 589.59 нм (●,▼) от времени задержки t_d при филаментации фемтосекундного лазерного излучения в атмосферном аэрозоле диаметром 0.8—2.0 (а) и 10 мкм (б)

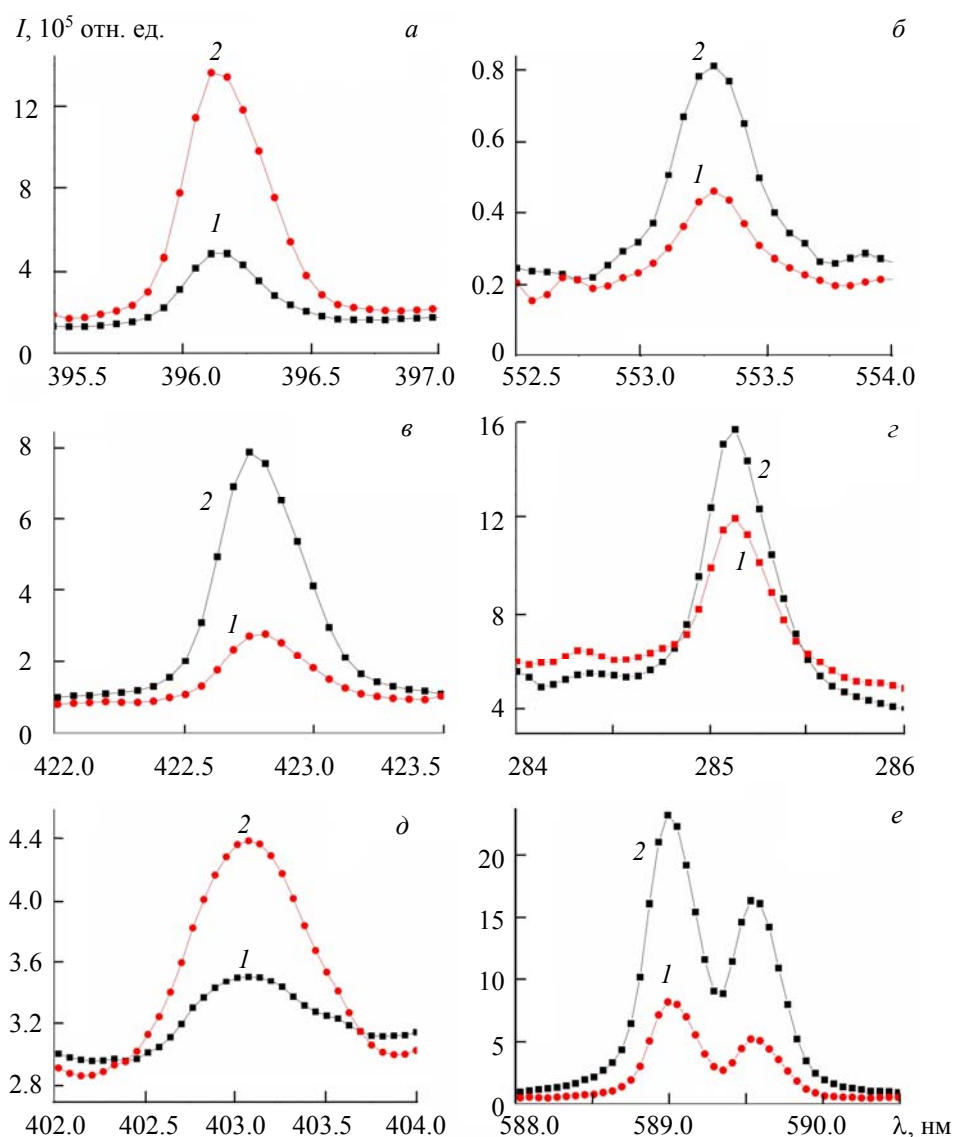


Рис. 3. Эмиссионные линии исследуемых химических элементов Al (а), Ba (б), Ca (в), Mg (г), Mn (д) и Na (е) в атмосферном аэрозоле, полученные методом R-FIBS; $C = 1 \cdot 10^{-1}$ (1) и $3 \cdot 10^{-1}$ г/л (2)

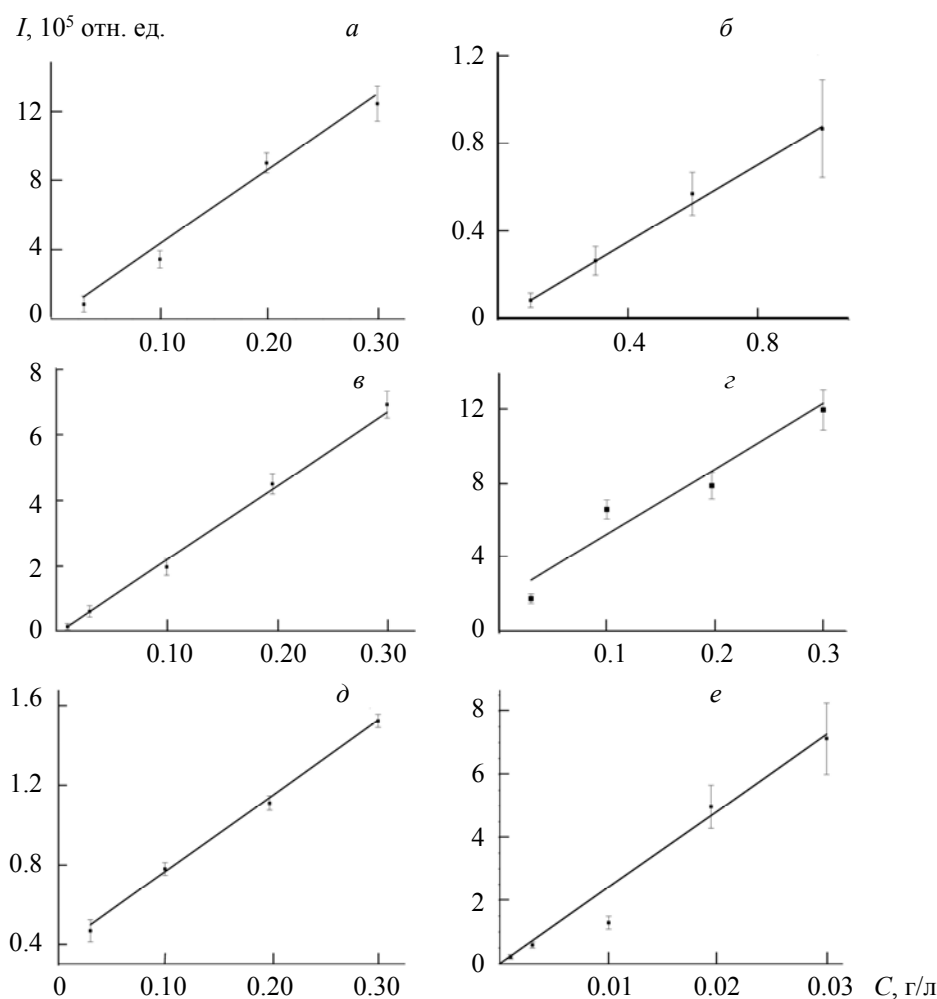


Рис. 4. Зависимости интенсивности эмиссионных линий Al (396.15 нм) (а), Ba (553.35 нм) (б), Ca (442.67 нм) (в), Mg (285.21 нм) (г), Mn (403.08 нм) (д) и Na (588.99 нм) (е) от концентрации в атмосферном аэрозоле

Для расчета LOD, по аналогии с методом LIBS, использовано выражение [25, 26]:

$$\text{LOD} = 3\sigma_{\text{ф}}/S, \quad (2)$$

где $\sigma_{\text{ф}}$ — дисперсия интенсивности холостой пробы (в данном случае аэрозоля дистиллированной воды); S — угол наклона градуировочного графика.

В работах по определению LOD методами R-FIBS [14, 16] и LIBS [22, 27] в качестве критерия использован $3\sigma_{\text{ф}}$. Данный критерий общепринятый и применен нами, при этом дисперсия фона рассчитана с помощью холостой пробы на длине волны центра исследуемой эмиссионной линии ± 1 нм (16 точек).

Результаты расчета полученных LOD методами R-FIBS и сравнение с литературными данными представлены в табл. 1. Объективные данные для сравнения LOD методом R-FIBS в водном аэрозоле существуют только для Na. Полученные LOD на порядок лучше, чем в [14]. Это, по-видимому, связано с оптимизацией эксперимента путем минимизации расстояния между филаментом, генерируемым в атмосферном аэрозоле, и приемной системой экспериментальной установки. Такая конфигурация лабораторного эксперимента позволяет оценить максимальные возможности метода R-FIBS для количественного анализа химических элементов в атмосферном аэрозоле. Для сравнения приведены LOD химических элементов на поверхности жидкости методом LIBS с использованием лазерных импульсов фемтосекундной длительности [22]. Средняя воспроизводимость аналитических ре-

зультатов, определяемая как среднее относительной ошибки всех измерений, в данной работе составила $(20.0 \pm 6.7) \%$. Это в два раза выше, чем воспроизводимость при регистрации спектров LIBS с поверхности водных растворов $(9.7 \pm 1.1) \%$ [22]. Также отметим, что полученные методом R-FIBS LOD исследуемых элементов в водном аэрозоле выше, чем LOD, полученные методом LIBS. Это связано прежде всего с меньшей плотностью мощности лазерного излучения в образце в случае с R-FIBS и меньшей стабильностью процесса филаментации лазерного излучения в водном аэрозоле по сравнению с плазмой на поверхности водного раствора.

Т а б л и ц а 1. Пределы обнаружения (мг/л) исследуемых химических элементов методом R-FIBS

Элемент	λ , нм	R^2	Относительная ошибка, %	Линейная аппроксимация	$\sigma_{\text{ф}}$, отсчеты	LOD, данная работа	LOD, R-FIBS [14]	LOD, F-LIBS, [22]
Al	396.15	0.98	21	$I = 37 \times C \cdot 10^5$	14786	12.1	—	0.19
Ba	553.35	0.99	30	$I = 0.9 \times C \cdot 10^5$	1221	41.7	—	0.08
Ca	422.67	0.99	20	$I = 22.5 \times C \cdot 10^5$	7526	10.0	—	0.01
Mg	285.21	0.89	9	$I = (35.5 \times C + 1.7) \times 10^5$	8721	7.3	—	1.0
Na	588.99	0.96	19	$I = 242 \times C \cdot 10^5$	5955	0.7	3.0	0.0009
Mn	403.08	0.99	21	$I = (4 \times C + 0.4) \cdot 10^5$	4108	32.2	—	—

Закключение. Исследованы возможности метода филаментно-индуцированной эмиссионной спектроскопии для количественного определения химических элементов в водном аэрозоле. Получены пределы обнаружения для эмиссионных линий Al 396.15 нм — 12.1 мг/л, Ba 553.35 нм — 41.7 мг/л, Ca 422.67 нм — 10.0 мг/л, Mg 285.21 нм — 7.3 мг/л, Na 588.99 нм — 0.7 мг/л и Mn 403.08 нм — 32.2 мг/л в водном аэрозоле с диаметром водных капель 0.8—2.0 мкм, что является верхним пределом чувствительности данного метода для их дистанционного обнаружения в атмосферном аэрозоле при использовании фемтосекундных лазеров с малой энергией излучения.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 19-32-90194 (обработка спектральных данных) и государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FZNS-2020-0003 № 0657-2020-0003 (получение пределов обнаружения и определение динамики эмиссионных линий при филаментации).

- [1] U. Baltensperger, J. Dommen, M. R. Alfarra, J. Duplissy, K. Gaeggeler, A. Metzger, M. C. Facchini, S. Decesari, E. Finessi, C. Reinnig, M. Schott, J. Warnke, T. Hoffmann, B. Klatzer, H. Puxbaum, M. Geiser, M. Savi, D. Lang, M. Kalberer, T. Geiser. *J. Aerosol Med. and Pulmonary Drug Delivery*, **21**, N 1 (2008) 145—154
- [2] S. Tsunogai O. Saito, K. Yamada, S. Nakaya. *Ocean. and Atm.*, **77**, N 27 (1972) 5283—5292
- [3] I. Mattis, A. Ansmann, D. Müller, U. Wandinger, D. Althausen. *Aerosol and Cloud*, **109**, N 13 (2004) 1—15
- [4] K. A. Shmirko, V. V. Lisitsa, A. N. Pavlov, S. Yu. Stolyarchuk. *Proc. SPIE*, **10833** (2018) 1083350
- [5] C. Böckmann, I. Mironova, D. Müller, L. Schneidenbach, R. Nessler. *J. Opt. Soc. Am. A*, **22**, N 3 (2005) 518—528
- [6] T. Nishizawa, N. Sugimoto, I. Matsui, A. Shimizu, B. Tatarov, H. Okamoto. *IEEE Transact. Geosci. Remote Sens.*, **46**, N 12 (2008) 4094—4103
- [7] S. L. Chin, H. L. Xu, Q. Luo, F. Théberge, W. Liu, J. F. Daigle, Y. Kamali, P. T. Simard, J. Bernhardt, S. A. Hosseini, M. Sharifi, G. Méjean, A. Azarm, C. Marceau, O. Kosareva, V. P. Kandidov, N. Aközbek, A. Becker, G. Roy, P. Mathieu, J. R. Simard, M. Châteauneuf, J. Dubois. *Appl. Phys. B*, **95**, N 1 (2009) 1—12
- [8] A. Braun, G. Korn, X. Liu, D. Du, J. Squier, G. Mourou. *Opt. Lett.*, **20**, N 1 (1995) 73—75
- [9] A. Becker, N. Aközbek, K. Vijayalakshmi, E. Oral, C. M. Bowden, S. L. Chin. *Appl. Phys. B*, **73**, N 3 (2001) 287—290
- [10] A. A. Ilyin, S. S. Golik, K. A. Shmirko, A. Yu. Mayor, D. Yu. Proshenko, Yu. N. Kulchin. *Quantum Electron.*, **48**, N 2 (2018) 149—156

- [11] Д. В. Апексимов, Ю. Э. Гейнц, А. А. Землянов, А. М. Кабанов, Г. Г. Матвиенко, А. Н. Степанов, Н. С. Захаров, С. В. Холод. *Опт. атм. и океана*, **22**, № 11 (2009) 1035—1041
- [12] Д. В. Апексимов, О. А. Букин, С. С. Голик, А. А. Землянов, А. М. Кабанов, О. И. Кучинская, Г. Г. Матвиенко, В. К. Ошлаков, А. В. Пектров, Е. Б. Соколова, Е. Е. Хорошаева. Материалы XXIV Всерос. науч. конф. “Распространение радиоволн” (РРВ-24), Иркутск (2014) 131—134
- [13] H. L. Xu, S. Leang Chin. *Sensors*, **11**, N 1 (2011) 32—53
- [14] J.-F. Daigle, G. Méjean, W. Liu, F. Théberge, H. L. Xu, Y. Kamali, J. Bernhardt, A. Azarm, Q. Sun, P. Mathieu, G. Roy, J.-R. Simard, S. L. Chin. *Appl. Phys.*, **87** (2007) 749
- [15] H. L. Xu, W. Liu, S. L. Chin. *Opt. Lett.*, **31**, N 10 (2006) 1540—1542
- [16] J. F. Daigle, P. Mathieu, G. Roy, J. R. Simard, S. L. Chin. *Opt. Commun.*, **278**, N 1 (2007) 147—152
- [17] В. И. Таланов. *Письма в ЖЭТФ*, **11**, № 6 (1970) 303
- [18] W. Liu, Q. Luo, S. L. Chin. *Opt. Lett.*, **1**, N 1 (2003) 56—59
- [19] A. Talebpour, M. Abdel-Fattah, S. L. Chin. *Opt. Commun.*, **183**, N 5-6 (2000) 479
- [20] J. Kasparian, R. Sauerbrey, S. L. Chin. *Appl. Phys. B*, **71**, N 6 (2000) 877—879
- [21] F. Théberge, W. Liu, P. Tr. Simard, A. Becker, S. L. Chin. *Phys. Rev.*, **74**, N 3 (2006) 036406(1—7)
- [22] С. С. Голик, О. А. Букин, А. А. Ильин, Е. Б. Соколова, А. В. Колесников, М. Ю. Бабий, Ю. Н. Кульчин, А. А. Гальченко. *Журн. прикл. спектр.*, **79**, N 3 (2012) 488—492 [S. S. Golik, O. A. Bukin, A. A. P'in, E. B. Sokolova, A. V. Kolesnikov, M. Y. Babi, Y. N. Kul'chin, A. A. Gal'chenko. *J. Appl. Spectr.*, **79**, N 3 (2012) 471—476]
- [23] С. С. Голик, В. В. Лисица, А. Ю. Майор, А. А. Ильин, Ю. С. Толстоногова, А. В. Боровский, Н. Н. Голик, Д. Ю. Проценко, М. Ю. Бабий. *Междунар. исслед. журн.*, **11**, № 89 (2019) 6—7
- [24] M. Evans, N. Hastings, B. Peacock. *Statistical Distributions*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2000)
- [25] Д. Кремерс, Л. Радziemски. *Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия*, Москва, Техносфера (2009)
- [26] G. L. Long, J. D. Winefordner. *Anal. Chem.*, **55**, N 7 (1983) 712A—724A
- [27] A. A. Pyin, S. S. Golik. *Spectrochim. Acta B*, **87** (2013) 192