

## ДИСТАНЦИОННОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ АТМОСФЕРЫ, ГИДРОСФЕРЫ И ПОДСТИЛАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

УДК 543.423

# Сравнение методов многоэлементного анализа состава водного аэрозоля, основанных на спектральном анализе лазерной плазмы

О.А. Букин<sup>1,2</sup>, А.Ю. Майор<sup>2,3</sup>, Д.Ю. Проценко<sup>1,2,3</sup>, С.С. Голик<sup>2,3</sup>,  
В.В. Лисица<sup>2,3</sup>, Д.А. Коровецкий<sup>1,2</sup>, А.А. Ильин<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup>Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского

690003, г. Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет

690922, Приморский край, о-в Русский, пос. Аякс, 10

<sup>3</sup>Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН

690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

Поступила в редакцию 20.01.2021 г.

Приведены результаты сравнения двух методов многоэлементного анализа жидкокапельного аэрозоля, основанных на спектральном анализе излучения лазерной плазмы, возникающей в результате лазерного пробоя (LIBS) и в результате процесса филаментации (R-FIBS) в аэрозоле. Исследовался жидкокапельный аэрозоль, содержащий раствор Na. Показано, что для обоих методов существует оптимальное время задержки начала регистрации сигнала относительно начала генерирования плазмы, при котором отношение сигнала к шуму максимальное. Для метода LIBS получена зависимость отношения сигнала к шуму для различных фокусировок лазерного излучения вглубь жидкокапельного облака. Определены предельно обнаружимые концентрации Na для обоих методов; выполнено их сравнение.

**Ключевые слова:** эмиссионный спектр, лазерный пробой, филаментация, фемтосекундные импульсы, предел обнаружения, атмосфера, водный аэрозоль; aerosol, laser spectroscopy, plasma, filamentation, limits of detection.

### Введение

Взаимодействие лазерного излучения с веществом позволяет получить большой объем информации о свойствах и составе среды. Наиболее привлекательными для определения элементного состава сред являются взаимодействия, приводящие к образованию плазмы. Определение элементного состава и количественные измерения основаны на анализе характеристик спектрального излучения плазмы. К настоящему времени выделяют два метода, основанных на генерации плазмы в исследуемом веществе и анализе ее спектрального излучения. В первом методе плазма получается в результате лазерного пробоя, который возникает при фокусировке лазерного излучения до плотностей мощности  $10^9$ – $10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>. Как правило, для достижения таких значений плотности мощности используются лаз-

ры с длительностью импульса в наносекундном диапазоне. Во втором методе использование лазерных источников излучения с фемтосекундной длительностью импульсов позволяет получать плотности мощности порядка  $5 \cdot 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>. При распространении лазерных импульсов с такой плотностью мощности в атмосфере возникает плазма в виде филаментов [1, 2]. Несмотря на то, что в обоих случаях анализируются спектральные характеристики излучения плазмы, в литературе различают эти методы по механизму образования самой плазмы. В первом случае метод исследования вещества получил название LIBS (laser induced breakdown spectroscopy, в русскоязычной литературе – метод лазерной искровой спектроскопии). Во втором случае метод называется R-FIBS (remote filament-induced breakdown spectroscopy). В отличие от метода LIBS в литературе представлены статьи по использованию R-FIBS преимущественно для мониторинга атмосферы.

Лазерный пробой на поверхности твердых тел, в жидкости и газах тщательно исследуется в течение длительного времени как теоретически, так и экспериментально. Наиболее полную информацию относительно исследований и разработок возможных приложений этого механизма для спектрального

© Букин О.А., Майор А.Ю., Проценко Д.Ю. и др., 2021

\* Олег Алексеевич Букин (o\_bukin@mail.ru); Александр Юрьевич Майор (mayor@iacsp.dvo.ru); Дмитрий Юрьевич Проценко (dima.prsk@mail.ru); Сергей Сергеевич Голик (golik\_s@mail.ru); Владимир Владимирович Лисица (snap06@googlemail.com); Денис Андреевич Коровецкий (318704@mail.ru); Алексей Анатольевич Ильин (ilyin@iacsp.dvo.ru).

анализа можно найти в [3–6]. На основе этих исследований созданы многочисленные аппаратные средства для измерения концентрации химических элементов в твердых телах, жидкостях или газах, — эта техника широко используется на практике [7]. Однако атмосферный аэрозоль, особенно в жидко-капельной форме, остается очень «неудобным» объектом для метода LIBS. В связи с этим его развитие применительно к данному направлению продолжается.

Возможности метода R-FIBS для элементного анализа атмосферных аэрозолей представлены в литературе довольно хорошо, однако количественные измерения концентрации элементов в жидко-капельном аэрозоле приведены лишь в нескольких работах.

Несмотря на то, что LIBS и R-FIBS являются, пожалуй, единственными методами, которые позволяют проводить лидарные «многоэлементные» измерения состава аэрозолей, в литературе очень слабо представлены исследования, по результатам которых можно сравнить возможности этих методов при измерении концентрации элементов, содержащихся в водном аэрозоле. Проблемы R-FIBS в основном связаны с трудностями использования фемтосекундных лазеров большой мощности в натурализованных условиях. При использовании метода LIBS в натурализованных условиях для мониторинга элементного состава жидко-капельных сред также возникают определенные сложности, связанные с фокусировкой лазерного излучения на большие расстояния. Однако на сегодняшний день развитие технологий привело к созданию коммерческих малогабаритных лазеров с импульсами наносекундной длительности с диодной накачкой и энергией до нескольких десятков мегаджоулей, которые позволяют использовать спектрометры LIBS на разных носителях, таких как беспилотные воздушные суда и мобильные роботы. Это дает возможность применять указанный метод для решения широкого круга задач, которые возникают в последнее время в области экологии, климатологии и обеспечения безопасности, где необходимо измерять концентрации сразу нескольких элементов или молекул в жидко-капельном

аэрозоле. В последние годы появляются и фемтосекундные лазеры, которые могут быть доступны для широкого использования на мобильных платформах или адаптированы в конструкции роботов [8].

Цель работы — исследование возможностей методов LIBS и R-FIBS для определения элементного состава жидко-капельного аэрозоля и сравнение этих методов по некоторым критериям.

## 1. Эксперимент

В обоих случаях использовалась практически одна и та же схема установки (рис. 1). В случае LIBS использовался лазер с длительностью импульса 7 нс, в случае R-FIBS — фемтосекундный лазер с длительностью импульса 60 фс. Остальные элементы схемы были неизменными.

В случае LIBS использовался наносекундный лазер Q-Smart (Quantel) с длиной волны 1064 нм, энергией импульса до 550 мДж и длительностью импульса 7 нс. Для фокусировки излучения применялась линза с фокусным расстоянием 500 мм. Линза располагалась на подвижной платформе (на рис. 1 не указана) для обеспечения возможности фокусировки лазерного излучения на переднем фронте аэрозольного облака (положение 1, на рис. 1 не показано), затем в центре цилиндрического облака на расстоянии 1 см от переднего фронта (положение 2) и на заднем фронте облака на расстоянии 2 см от переднего фронта (положение 3). Для получения энергий 550, 215, 120, 50 и 25 мДж применялись разные комбинации зеркал 2 с различными коэффициентами отражения. Такая система позволяла формировать излучение с неизменной длительностью импульса и различной энергией.

В случае R-FIBS использовался фемтосекундный лазерный комплекс SpitfirePro SPTF-40F-1k-5W (Spectra Physics) 1 с длиной волны излучения 800 нм и длительностью импульса 60 фс. Вместо оптической системы зеркал 2 использовался зеркальный телескоп (на рис. 1 не показан), с помощью которого начальный диаметр пучка лазерного излучения, равный 9 мм, уменьшался до 6 мм.

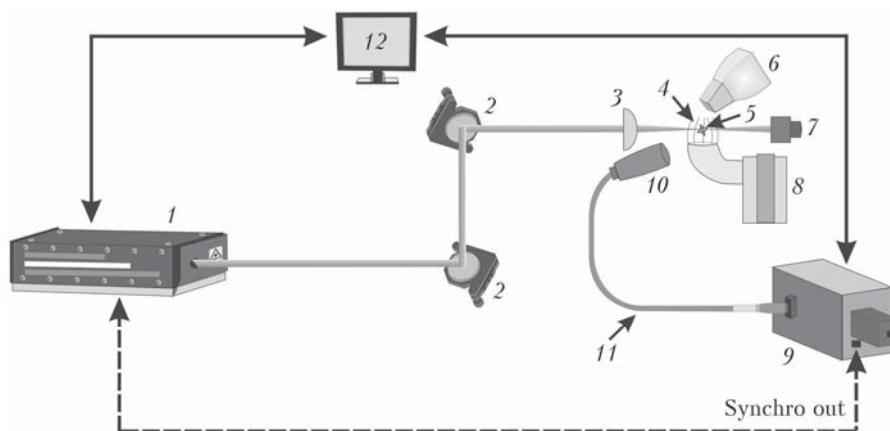


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Частота следования лазерных импульсов составляла до 1 кГц с энергией импульса 4,4 мДж. Диэлектрическими зеркалами 2 излучение направлялось на плоско-выпуклую стеклянную линзу 3 с фокусным расстоянием 500 мм. В [1] показано, что использование линзы с большим фокусным расстоянием приводит к началу филаментации до геометрического фокуса линзы. При слабой фокусировке распространяющегося в воздухе фемтосекундного излучения электронная плотность в области филаментации сопоставима с плотностью в филаменте, сформированном в результате самофокусировки коллимированного пучка [9], и составляет порядка  $10^{14}$ – $10^{15}$  см $^{-3}$  [10, 11]. Следовательно, можно применять слабофокусированный лазерный пучок для моделирования эффекта самофокусировки на атмосферной трассе в лабораторных условиях.

В приведенной экспериментальной установке генерация филамента 5 происходит в зоне переднего фронта аэрозоля 4, что моделирует реальные условия дистанционного зондирования атмосферных аэрозолей. На расстоянии 300 мм от области фокусировки был установлен поглотитель излучения 7. В качестве генератора аэрозоля 8 использовался небулайзер FlaeMNuovaBoreal F400 компрессорного типа. В ходе эксперимента генерировались водные капли с максимумом распределения по диаметру в области 0,8–2,0 мкм. Вытяжка 6 поддерживала равномерный поток аэрозоля в камере. В качестве детектора использовался спектрометр 9, состоящий из спектрографа SpectraPro 2300 (Princeton Instruments) с шириной щели 30 мкм (дифракционная решетка 600 штрих/мм) и 16-битной ПЗС-камеры со стробируемым ЭОП Pi-MAX 31024i (Princeton Instruments). Излучение плазмы филаментов собиралось кварцевым коллиматором 10 (74-UV, Ocean Optics), установленным под углом 6° к оптической оси (для обеспечения лидарной схемы приемной системы) на расстоянии, соответствующем расположению фокусирующей линзы 3. Далее излучение по кварцевому световоду 11 направлялось на входную щель спектрометра 9. Управление установкой осуществлялось с помощью ПК 12.

При измерении наносекундным лазером усреднение проводилось по 100 импульсам. Мощность наносекундного лазера менялась делителями (зеркалами). Энергия импульсов определялась по средней мощности измерителем мощности Gentek Solo2, устанавливаемым в одну и ту же позицию перед фокусирующей линзой (3 на рис. 1). При использовании фемтосекундного лазера накопление составляло порядка 40000 импульсов.

В качестве фонового спектра был взят спектр дистиллированной воды, снятый с идентичными параметрами экспериментальной установки перед лабораторными измерениями по методике, представленной в [12]. В процессе анализа этот спектр вычитался из спектров, полученных для образцов, содержащих исследуемое вещество. По полученному спектру рассчитывалась интенсивность эмиссионной линии.

## 2. Результаты

### 2.1. Особенности фокусировки лазерного излучения

В случае исследования метода LIBS были проведены эксперименты с целью определения оптимального положения фокусировки в жидкокапельной среде в зависимости от энергии лазерного импульса. Фокусировка лазерного излучения осуществлялась в трех точках (положение 1–3, см. разд. 1).

На рис. 2 показаны зависимости отношения сигнала к шуму ( $S/N$ ) для наиболее интенсивной линии натрия NaI – 588,99 нм. Здесь и далее под шумом мы будем подразумевать стандартное отклонение интенсивности излучения плазмы в фоновом спектре, измеренном на длине волны эмиссионной линии NaI с тем же спектральным разрешением, с которым измеряется и сама линия NaI. Для всех положений фокуса максимум  $S/N$  наблюдался при энергии лазерного излучения 120 мДж на переднем фронте жидкокапельного облака.

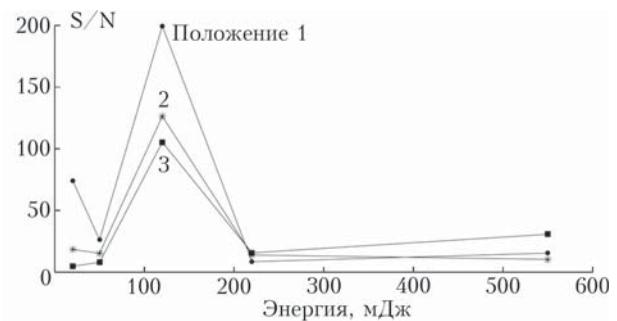


Рис. 2. Отношение сигнала к шуму для линии NaI в зависимости от энергии лазерного импульса при различных положениях фокуса

Такая зависимость объясняется экранированием лазерного излучения, которое возникает до фокуса в результате взаимодействия отдельных капель с лазерным импульсом. Чем дальше расположен фокус вглубь облака, тем такое экранирование должно быть сильнее. Это и имеет место при энергии лазера до 200 мДж. Однако при дальнейшем увеличении энергии лазера наблюдаются хотя и незначительные, но превышающие ошибки измерений отклонения от такой зависимости. По-видимому, начинает играть большую роль конкуренция нелинейных эффектов в жидкокапельном аэрозоле и диэлектрического пробоя. Возрастание роли первого эффекта приводит к экранированию излучения и объясняет такое отклонение. В результате на каплях, расположенных до точки фокусировки, возникает экран, который уменьшает плотность энергии лазера в фокусе и значительно увеличивает вклад непрерывного излучения плазмы в регистрируемый сигнал. Вышесказанное также справедливо для переднего фронта жидкокапельного облака, поскольку граница фронта размыта.

Необходимо отметить, что зависимости, приведенные на рис. 2, были получены без временной селекции регистрируемого сигнала. Мы привели этот результат, чтобы продемонстрировать особенность использования LIBS в жидкокапельной среде, когда увеличение энергии импульса не приводит к увеличению отношения сигнала к шуму за счет сильного эффекта «экранирования» излучения, а также показать необходимость использования техники «временных ворот» и задержки начала регистрации сигнала от эмиссионных линий исследуемых элементов относительно начала лазерного пробоя.

## 2.2. Исследование зависимости отношения сигнала к шуму от времени задержки

На рис. 3 приведены результаты измерения отношения сигнала к шуму и динамика спектральных линий для обоих методов в случае использования «временных ворот» при регистрации сигнала и временной задержки начала регистрации относительно начала лазерного пробоя.

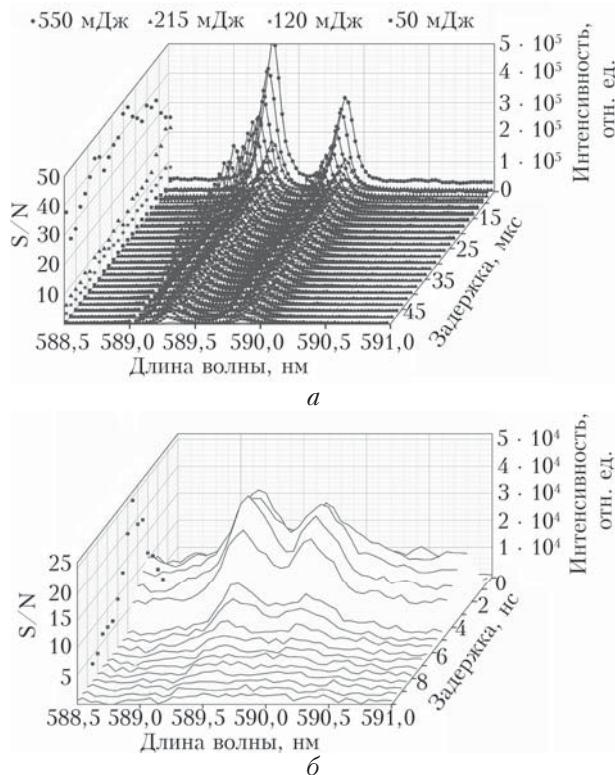


Рис. 3. Динамика спектров: *a* – метод LIBS; *б* – метод R-FIBS

На рис. 3, *a* представлена динамика эмиссионных линий Na в методе LIBS. Применялись «временные ворота» длительностью 2 мкс (время открытия фотопререгистратора), временной шаг регистрации сигналов – 2 мкс. Фокусировка лазерного излучения с энергией 50 и 120 мДж производилась на передний фронт жидкокапельного облака, а с энергией 215 и 550 мДж – на задний фронт. Максимальное отношение сигнала к шуму наблю-

далось при задержке 20 мкс и энергии 550 мДж (на вертикальной плоскости слева).

На рис. 3, *b* показана динамика эмиссионных линий в плазме филамента (R-FIBS), сигнал интегрировался во «временных воротах» длительностью 5 нс, задержка начала регистрации сигнала менялась от 0 до 10 нс от начала филаментации, с шагом в 1 нс. Максимальное отношение сигнала к шуму наблюдалось при задержке 5 нс (вертикальная плоскость слева).

## 2.3. Определение минимально обнаружимых концентраций методами LIBS и R-FIBS

Для определения минимально обнаружимых концентраций натрия в жидкокапельной форме интенсивности эмиссионных линий измерялись двумя методами для различных концентраций (C) Na в исходном растворе. На рис. 4 приведены калибровочные зависимости для методов LIBS и R-FIBS.

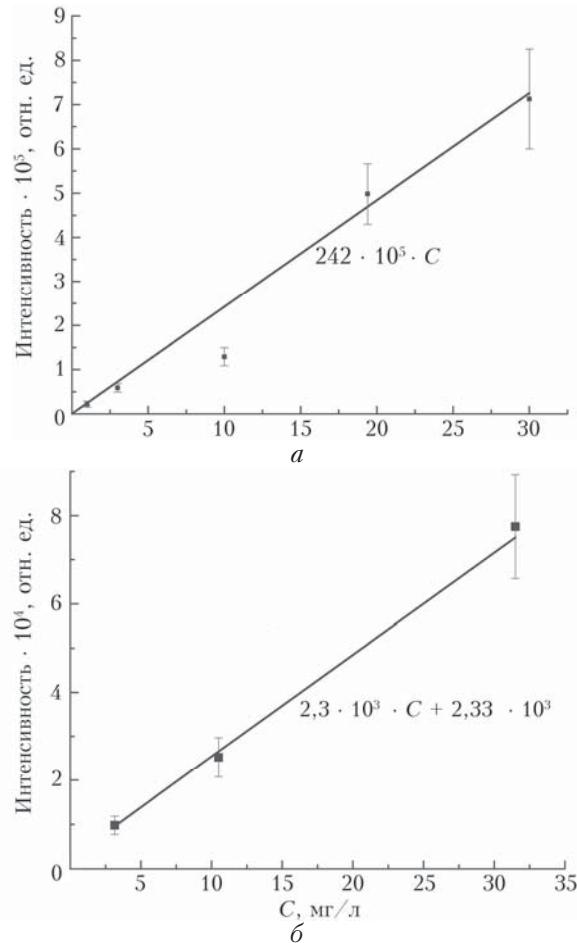


Рис. 4. Калибровочные кривые для методов: *a* – LIBS ( $\text{LoD} = (0,74 \pm 0,14) \text{ мг/л}$ ); *б* – R-FIBS ( $\text{LoD} = (0,55 \pm 0,05) \text{ мг/л}$ )

Предел [16] обнаружения (LoD) определялся подходом IUPAC с критерием  $3\sigma$ , согласно которому [3]:

$$\text{LoD} = 3\sigma_n/S, \quad (1)$$

где  $\sigma_n$  – среднеквадратичное отклонение фонового спектра под исследуемой эмиссионной линией NaI;  $S$  – наклон калибровочной прямой. Каждая точка на рис. 4 получена в результате шести последовательных измерений. Погрешности рассчитывались по формуле

$$\Delta I = t\sigma\sqrt{n}, \quad (2)$$

где  $t = 2,571$  – коэффициент Стьюдента для достоверности измерений 95%;  $\sigma$  – стандартное отклонение;  $n$  – число измерений. Все градуировочные графики аппроксимировались линейной зависимостью для получения уравнения прямой.

В результате были вычислены минимально обнаружимые концентрации Na для LIBS ( $LoD = 0,74 \text{ мг/л}$ ) и R-FIBS ( $LoD = 0,55 \text{ мг/л}$ ). В обоих случаях наблюдались линейные зависимости интенсивности эмиссионных линий Na от концентрации раствора Na в жидких каплях водного аэрозоля. При проведении калибровок методом LIBS фокусировка лазерного излучения проводилась на передний фронт жидкокапельного облака. При использовании фемтосекундного лазера начало филаментации фиксировалось визуально на переднем фронте.

## Заключение

Эксперименты показали, что при использовании методов LIBS и R-FIBS для зондирования жидкокапельного аэрозоля должен учитываться различный характер взаимодействия лазерного излучения с веществом. Так, метод LIBS очень чувствителен к положению фокуса в зондируемом облаке. Если не обеспечивать режим временной селекции сигнала и задержки регистрации, то необходимо фокусировать излучение на переднем фронте облака и устанавливать такую энергию излучения, которая обеспечивает максимальное отношение сигнала к шуму для регистрируемой эмиссионной линии.

Качественное сравнение динамики эмиссионных линий R-FIBS и LIBS показывает схожий характер формирования непрерывного фона излучения плазмы и эмиссионных линий. Максимальный контраст (отношение сигнала к шуму) реализуется в обоих случаях через некоторую временную задержку от начала развития пробоя/филаментации. Однако эти задержки отличаются на три порядка. Необходимо отметить, что в работах других авторов, которые применяли метод R-FIBS для измерения концентрации элементов в жидкокапельном аэрозоле, приводятся оптимальные значения времени задержки для регистрации эмиссионной линии того же порядка (до десятков наносекунд). Так, в [13–15] использовалась задержка в пределах 8–40 нс в зависимости от типа аэрозолей.

В случае LIBS с использованием импульсов наносекундной длительности для измерения концентрации элементов в аэрозоле задержка составляет уже десятки микросекунд, например в [3] –

50 мкс. Для метода LIBS динамика формирования непрерывного спектра и эмиссионных линий исследована довольно хорошо для твердых тел и жидкостей; время задержки у разных авторов лежит в пределах 10–100 мкс [3]. Для аэрозоля задержка также составляет десятки микросекунд [16]. В наших экспериментах оптимальная задержка равна 40 мкс. Столь большое различие во времени задержки (более трех порядков) для случая возбуждения плазмы лазерным пробоем и в процессе филаментации, безусловно, требует специального исследования.

Минимально обнаружимые концентрации для обоих методов очень зависят от условий эксперимента и особенно от величины импульсной энергии лазеров. Поэтому сравнения значений минимально обнаружимых концентраций, которые мы представили в этой работе, корректны только в рамках нашей задачи. Однако при одинаковых условиях регистрации и одинаковом расстоянии до аэрозольного облака мы получаем практически одинаковые минимально обнаружимые концентрации для обоих методов, менее 1 мг/л. Такие значения позволяют использовать эти методы для решения широкого спектра задач. Для метода R-FIBS мы остановились на сравнительно малых значениях энергии импульсного лазерного излучения в 4 мДж с учетом того, что современные лазерные источники с такой энергетикой уже доступны для широкого мобильного использования.

При увеличении расстояния до объекта исследования можно обеспечить достигнутые значения полезного сигнала с помощью приемных объективов большей апертуры для обоих методов. Оценки показывают, что за счет увеличения апертуры приемника с 5 мм до 50 см возможно увеличить расстояние до измеряемого облака до 10 м при сохранении значения отношения сигнала к шуму на прежнем уровне. Для метода LIBS увеличение расстояния может иметь более критическое значение из-за проблем с фокусировкой лазерного излучения. Однако для дистанций порядка нескольких метров метод LIBS в настоящее время более предпочтителен из-за гораздо меньших массогабаритных параметров лазера, чем метод R-FIBS.

Работа по исследованию особенностей фокусировки лазерного излучения в области аэрозольного облака, изучению зависимости отношения сигнала к шуму от временной задержки и определению минимально обнаружимых концентраций в случае методов LIBS и R-FIBS поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (грант FZNS-2020-0003 № 0657-2020-0003); программная обработка результатов выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-72-00107).

1. Becker A., Aközbek N., Vijayalakshmi K., Oral E., Bowden C.M., Chin S.L. Intensity clamping and re-focusing of intense femtosecond laser pulses in nitrogen molecular gas // Appl. Phys. B. 2001. V. 73, N 3. P. 287–290.
2. Алексимов Д.В., Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Степанов А.Н., Заха-

- ров Н.С., Холод С.В.* Распространение мощного ультракороткого лазерного импульса на горизонтальной атмосферной трассе // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 11. С. 1035–1041; *Apeksimov D.V., Geints Yu.E., Zemlyanov A.A., Kabanov A.M., Matvienko G.G., Stepanov A.N., Zakharov N.S., Khodol S.V.* Propagation of a high-power ultrashort laser pulse along a horizontal atmospheric path // Atmos. Ocean. Opt. 2010. V. 23, N 1. P. 14–20.
3. Кремерс Д., Радзивески Л. Лазерно-искровая спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. 370 с.
4. Musazzi S., Perini U. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Theory and Applications. Berlin: Springer, 2014. 554 p.
5. Messaoud Aberkane S., Safi A., Botto A., Campanella B., Legnaioli S., Poggialini F., Raneri S., Rezaei F., Palleschi V. Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of spectral fundamental parameters // Appl. Sci. 2020. V. 10, N 14. P. 4973.
6. Shah H., Kifayat S., Iqbal J., Ahmad P., Mayeen Uddin K., Sirajul H., Muhammad N. Laser induced breakdown spectroscopy methods and applications: A comprehensive review // Radiat. Phys. Chem. 2020. V. 170. P. 108666.
7. Legnaioli S., Campanella B., Poggialini F., Pagnotta S., harith M.A., Adbel-Salam Z.A., Palleschi V. Industrial applications of laser-induced breakdown spectroscopy: A review // Anal. Methods. 2020. V. 12, N 8. P. 1014–1029.
8. Кузнецов С.А., Пищев В.С. Высокоэффективный компактный Yb:KYW-лазер для прецизионных мобильных систем // Квант. электрон. 2014. Т. 44, № 5. С. 444–447.
9. Théberge F., Liu W., Simard P.Tr., Becker A., Chin S.L. Plasma density inside a femtosecond laser filament in air: Strong dependence on external focusing // Phys. Rev. 2006. V. 74, N 3. P. 036406-1–036406-7.
10. Talebpour A., Abdel-Fattah M., Chin S.L. Focusing limits of intense ultrafast laser pulses in a high pressure gas: Road to new spectroscopic source // Opt. Commun. 2000. V. 183, N 5–6. P. 479.
11. Kasparian J., Sauerbrey R., Chin S. L. The critical laser intensity of self-guided light filaments in air // Appl. Phys. B. 2000. V. 71, N 6. P. 877–879.
12. Zhang D.C., Hu Z.Q., Su Y.B., Hai B., Zhu X.L., Zhu J.F., Ma X. Simple method for liquid analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) // Opt. Express. 2018. V. 26, iss. 14. P. 18794–18802.
13. Daigle J.-F., Méjean G., Liu W., Théberge F., Xu H.L., Kamali Y., Bernhardt J., Azarm A., Sun Q., Mathieu P., Roy G., Simard J.-R., Chin S.L. Long range trace detection in aqueous aerosol using remote filament-induced breakdown spectroscopy // Appl. Phys. 2007. V. 87, N 4. P. 749–754.
14. Daigle J.-F., Mathieu P., Roy G., Simard J.-R., Chin S.L. Multi-constituents detection in contaminated aerosol clouds using remote-filament-induced breakdown spectroscopy // Opt. Commun. 2007. V. 278, N 1. P. 147–152.
15. Xu H.L., Liu W., Chin S.L. Remote time-resolved filament-induced breakdown spectroscopy of biological materials // Opt. Lett. 2006. V. 31, N 10. P. 1540–1542.
16. Hahn D.W., Lunden M.M. Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy // Aerosol Sci. Technol. 2000. V. 33, N 1. P. 30–48.

*O.A. Bukin, A.Yu. Mayor, D.Yu. Proshchenko, S.S. Golik, V.V. Lisitsa, D.A. Korovetskiy, A.A. Ilyin.*  
**Comparison of methods for multielement analysis of the composition of water aerosol based on spectral analysis of laser plasma.**

Experimental results of comparison of two methods of multielement analysis of liquid-droplet aerosol based on spectral analysis of laser plasma radiation are presented. The features of the emission spectra of laser plasma arising as a result of laser breakdown (LIBS method) and of filamentation (R-FIBS method) in liquid droplet aerosol are investigated. A liquid-drop aerosol containing a Na solution is used. The experiments were carried out to determine the optimal use of the methods on mobile platforms.

It is shown that, for both methods, there are optimal delay times of the start of signal registration relative to the start of plasma generation, at which the maximal signal-to-noise ratio is observed. The magnitude of these delays differs by three orders of magnitude when going from nanosecond to femtosecond pulses. For the LIBS method, the dependence of the signal-to-noise ratio was obtained for various focusing of laser radiation deep into the liquid-droplet cloud. The values of the Na limit of detection for both methods are determined.