

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В АТМОСФЕРЕ И ОКЕАНЕ

УДК 535.338.3

Сравнение пределов обнаружения элементов в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии

А.А. Ильин^{1,2}, О.А. Букин², Е.Б. Соколова^{2,3}, С.С. Голик^{2,3*}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения РАН
690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

³ Дальневосточный федеральный университет
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8

Поступила в редакцию 30.11.2011 г.

Предложен метод сравнения пределов обнаружения элементов с использованием констант скоростей возбуждения из основного состояния. Показано, что пределы обнаружения (LOD) будут находиться в соотношении $LOD(Na) < LOD(Ca) < LOD(Mg)$.

Ключевые слова: фемтосекундная лазерная искровая спектроскопия, предел обнаружения, скорость возбуждения; femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy, detection limit, excitation rate.

Введение

Решение широкого круга задач при исследовании Мирового океана предполагает развитие новых методов и технических средств оптического зондирования. Активные бесконтактные лазерные методы исследования обладают высокой информативностью относительно макро- и микрофизических параметров морской воды и позволяют оперативно осуществлять измерение этих характеристик. К таким методам стоит отнести лазерную искровую спектроскопию (ЛИС), которая не требует предварительной подготовки проб и позволяет оперативно определять концентрации широкого спектра элементов и является эффективным аналитическим инструментом для измерения солёности и океанографических исследований [1–4]. Количественный и качественный анализ в ЛИС проводится путем исследования положения эмиссионных линий в спектре и регистрации их интенсивности. Помимо элементного анализа, эмиссионные линии и молекулярные полосы могут использоваться для идентификации бактерий или для нахождения различий между биоматериалами [5–7].

В настоящее время методу фемтосекундной ЛИС уделяется большое внимание. К основным преимуществам ЛИС, использующей ультракороткие лазерные импульсы, стоит отнести относительно низкую

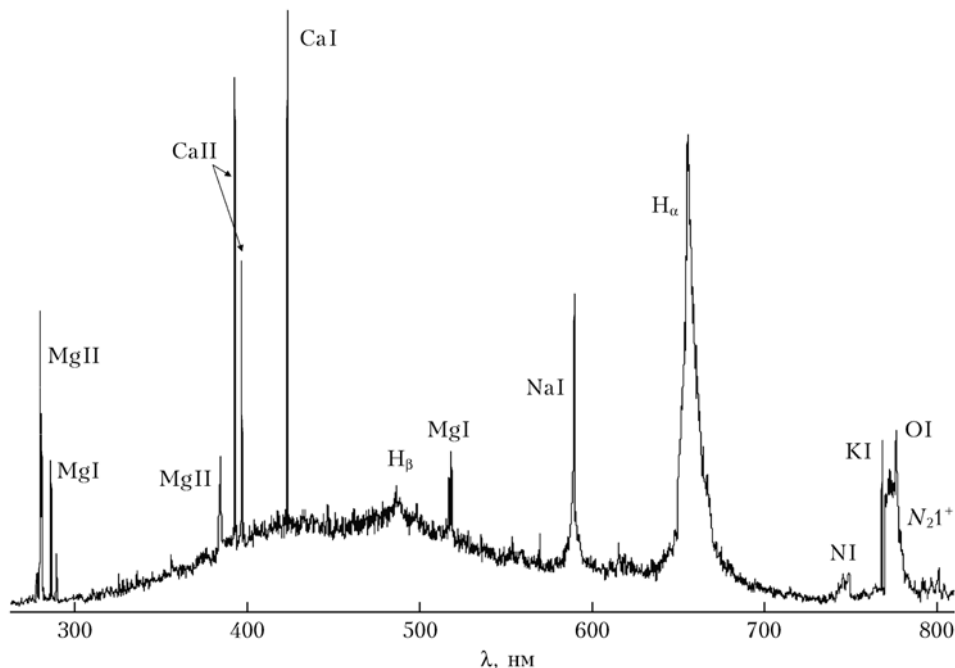
температуру плазмы (отсюда низкая интенсивность сплошного спектра), малое количество выносимого материала и отсутствие линий ионов атмосферных газов. Большая часть работ, посвященных фемтосекундной ЛИС, описывает спектральные характеристики плазмы при пробое на поверхности твердых образцов. Однако исследование спектральных характеристик плазмы и элементный анализ при пробое на поверхности жидкости слабо освещены в научной литературе.

Стоит выделить работу [8], в которой исследовано распределение Са в воде и биологических образцах, а также работу [9], в которой исследовано временное поведение излучения плазмы при пробое на поверхности морской воды. Отметим также работы, в которых исследовались эмиссионные характеристики плазмы, генерируемой внутри капель жидкости [10–12]. При элементном анализе жидкостей в вышеупомянутых приложениях в эмиссионном спектре плазмы регистрируется большое количество линий различных элементов. Таким образом, возникает необходимость сравнения пределов обнаружения элементов, т.е. нужно определить, предел какого элемента будет больше, а какого меньше. В настоящей статье представлен метод теоретической оценки соотношения пределов обнаружения с использованием констант возбуждения электронным ударом.

Результаты эксперимента

На рисунке представлен панорамный спектр пробоя на поверхности морской воды.

* Алексей Анатольевич Ильин (kunashir@gmail.com); Олег Алексеевич Букин (o_bukin@mail.ru); Екатерина Борисовна Соколова (mastapes@mail.ru); Сергей Сергеевич Голик (golik_s@mail.ru).



Панорамный спектр излучения плазмы при пробе на поверхности морской воды

Спектр получен на экспериментальной установке, описанной в работе [8], задержка регистрации относительно лазерного импульса $t_d = 20$ нс, время экспозиции $t_g = 200$ нс. Как видно, в спектре присутствуют линии NaI, KI, CaI–II, MgI–II, H α , H β , NI, OI, линии KI и OI наблюдаются на фоне первой положительной системы азота. Наиболее интенсивные линии элементов в спектре – NaI 589; CaII 393,4; CaI 422,7 и MgII 279,6 нм. Линии соответствуют переходам с возбужденного уровня на основной, имеют большое значение силы осциллятора, поэтому идеально подходят для определения пределов обнаружения.

Интенсивность исследуемых резонансных линий I пропорциональна числу частиц на верхнем уровне N_2 . Как правило, при количественном анализе линии регистрируются с некоторой задержкой (в работах [8, 9] t_d менялось в пределах от 1 до 300 нс) и с относительно большим временем экспозиции. Таким образом, с увеличением времени задержки накачка уровня N_2 будет определяться большей частью ударными процессами из основного состояния (характерные времена рекомбинации ионов менее 20 нс [13]), т.е. $N_2 \propto kN_e N_1$, где k – константа скорости возбуждения из основного состояния; N_1 – населенность основного состояния. Сравнивая скорости возбуждения, можно сделать вывод о том, интенсивность линий какого элемента будет больше, т.е. предел обнаружения какого элемента будет меньше.

Проведем расчет скорости возбуждения из основного состояния для CaI–II, MgII и NaI при температуре $T = 6000$ и 4000 К [13]. Согласно [14] для переходов без изменения спина скорость возбуждения определяется соотношением

$$k = 10^{-8} \left(\frac{E_H}{\Delta E} \right)^{3/2} \left(\frac{E_2}{E_1} \right)^{3/2} \frac{e^{-\beta}}{2l_1 + 1} G(\beta) Q_{\chi_{\min}},$$

где $E_H = 13,6$ эВ; ΔE – разность энергий нижнего и верхнего уровня; E_2 и E_1 – энергии верхнего и нижнего уровней соответственно (отсчитываются от границы ионизации); l_1 – орбитальное квантовое число для электрона на нижнем уровне; $\beta = \Delta E/T$; $Q_{\chi_{\min}}$ – угловой коэффициент (для рассматриваемых переходов $Q_{\chi_{\min}} = 1$). Функция $G(\beta)$ аппроксимируется следующими выражениями: для ионов $G(\beta) = A(\beta+1)\sqrt{\beta}/(\beta+\chi)$, для атомов $G(\beta) = A\sqrt{\beta(\beta+1)}/(\beta+\chi)$, численные значения коэффициентов A и χ для исследуемых переходов приведены в [14].

Расчеты значений скорости возбуждения представлены в таблице.

Константы скорости возбуждения

Ион (атом)	Переход	$k, \text{см}^3/\text{с}$	
		$T = 6000 \text{ К}$	$T = 4000 \text{ К}$
MgII	$3s^2S_{1/2} - 3p^2P_{3/2}^o$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-12}$
CaII	$4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{3/2}^o$	$4,3 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
CaI	$4s^2S_0 - 4p^1P_1^o$	$2 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
NaI	$3s^2S_{1/2} - 3p^2P_{3/2}^o$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$

Видно, что скорость возбуждения из основного состояния $k(\text{Na})$ максимальна и превосходит $k(\text{Ca})$ и $k(\text{Mg})$. С падением температуры разница в константах скоростей возбуждения возрастает, и чем выше энергия возбужденного уровня, тем быстрее падает скорость возбуждения с уменьшением температуры, например если при $T = 6000$ К $k(\text{NaI})$ превышает $k(\text{CaII})$ более чем в 3 раза, то при $T =$

= 4000 К превышение составляет порядок величины. Скорость возбуждения NaI более чем на 2 порядка превышает скорость возбуждения MgII при $T = 4000$ К. Так как при количественном анализе используются большие времена экспозиции и задержки, то температура будет еще ниже, следовательно, разница в скоростях возбуждения будет еще больше. Таким образом, сравнение интенсивности линий приводит к соотношению $I(\text{Na}) > I(\text{Ca}) > I(\text{Mg})$, а соотношение пределов обнаружения (LOD) будет таким: $\text{LOD}(\text{Na}) < \text{LOD}(\text{Ca}) < \text{LOD}(\text{Mg})$. Отметим, что такое же соотношение интенсивности линий наблюдается (см. [13, рис. 4]) при больших задержках регистрации спектра.

У кальция в спектре излучения плазмы присутствуют интенсивные атомарная и ионная линии, при этом скорость возбуждения из основного состояния для линии иона примерно в 2 раза выше, чем для атома. Очевидно, что на начальном этапе развития лазерной искры концентрация ионов CaII будет превышать концентрацию атомов (ионы CaII образуются при рекомбинации ионов CaIII, растворенных в жидкости). Соответственно, интенсивность линии CaII будет выше, однако по мере остывания плазмы концентрация ионов будет падать, а концентрация атомов расти и интенсивность атомарной линии будет выше. Стоит отметить, что в спектре энергетических уровней CaII и CaI присутствуют метастабильные уровни ($3d^2D$ —CaII, $4s4p^3P$ и $3d4s^3D$ —CaI), попадающие в интервал между основным и возбужденным состояниями, наличие таких уровней может также приводить к понижению предела обнаружения.

Заключение

Исследование влияния скорости возбуждения на интенсивность резонансных линий CaI—II, NaI и MgII при больших задержках регистрации спектра излучения плазмы и больших временах экспозиции показало, что чем больше константа скорости возбуждения из основного состояния, тем выше интенсивность спектральной линии и тем ниже предел обнаружения элемента. Наименьший предел обнаружения будет у натрия, наибольший — у магния. В дальнейшем мы планируем провести экспериментальные исследования пределов обнаружения широкого спектра элементов и проверить предложенный в настоящей статье метод сравнения пределов обнаружения элементов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки (ГК 16.552.11.7019).

1. Barbini R., Colao F., Fantoni R., Palucci A., Ribezzo S. Differential lidar fluorosensor system used for phytoplankton bloom and seawater quality monitoring in Antarctica // *Int. J. Remote Sens.* 2001. V. 22, N 2–3. P. 369–384.

A.A. Ilyin, O.A. Bukin, E.B. Sokolova, S.S. Golik. Comparison of element detection limits in femto-second laser-induced breakdown spectroscopy.

The method is proposed to compare detection limits of elements using excitation rate constants from the ground state. It is shown that detection limits (LOD) will be in the relation: $\text{LOD}(\text{Na}) < \text{LOD}(\text{Ca}) < \text{LOD}(\text{Mg})$.

2. Ильин А.А., Букин О.А., Буланов А.В., Назорный И.Г., Голик С.С., Бауло Е.Н. Спектрально-временные характеристики плазмы, генерируемой на поверхности морской воды наносекундным лазерным импульсом // *Оптика атмосфер. и океана.* 2009. Т. 22, № 7. С. 705–709.
3. Букин О.А., Салюк П.А., Майор А.Ю., Голик С.С., Ильин А.А., Буланов А.В., Бауло Е.Н., Акмайкин Д.А. Использование методов лазерной спектроскопии при исследовании элементов углеродного цикла в океане // *Оптика атмосфер. и океана.* 2010. Т. 23, № 3. С. 229–234.
4. Golik S.S., Bukin O.A., Ilyin A.A., Tsarev V.I., Saluk P.A., Shmirko K.A. Application of high-power Nd:YAG lasers for environmental monitoring // *Proc. SPIE.* 2005. V. 5627. P. 350–356.
5. Rehse S.J., Jeyasingham N., Diedrich J., Palchadhuri S. Pathogenic *Escherichia coli* strain discrimination using laser-induced breakdown spectroscopy // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102, N 1. P. 014702.
6. Baudelet M., Guyon L., Yu J., Wolf J.-P., Amodeo T., Fréjafon E., Laloi P. Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88, N 6. P. 063901.
7. Samuels A.C., DeLucia F.C., McNesby K.L., Miziolek A.W. Laser-induced breakdown spectroscopy of bacterial spores, molds, pollens, and protein: initial studies of discrimination potential // *Appl. Opt.* 2003. V. 42, N 30. P. 6205–6209.
8. Букин О.А., Голик С.С., Ильин А.А., Кульчин Ю.Н., Соколова Е.Б., Бауло Е.Н. Лазерная искровая спектроскопия жидких сред с возбуждением импульсами фемтосекундной длительности // *Оптика атмосфер. и океана.* 2009. Т. 22, № 3. С. 296–300.
9. Assion A., Wollenhaupt M., Haag L., Mayorov F., Sarpe-Tudoran C., Winter M., Kutschera U., Baumert T. Femtosecond laser-induced-breakdown spectrometry for Ca^{2+} analysis of biological samples with high spatial resolution // *Appl. Phys. B.* 2003. V. 77, N 4. P. 391–397.
10. Faure C., Boutou V., Hill S.C., Zimmer W., Krenz M., Lambrecht H., Yu J., Chang R.K., Woeste L., Wolf J.-P. White-light nanosource with directional emission // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89, N 3. P. 035002.
11. Алевксимов Д.В., Букин О.А., Быкова Е.Е., Гейнц Ю.Э., Голик С.С., Землянов А.А., Землянов Ал.А., Ильин А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Соколова Е.Б. Взаимодействие гигаваттных лазерных импульсов с жидкими средами. Часть 1. Взрывное вскипание крупных изолированных водных капель // *Оптика атмосфер. и океана.* 2010. Т. 23, № 7. С. 536–542.
12. Букин О.А., Быкова Е.Е., Гейнц Ю.Э., Голик С.С., Землянов А.А., Ильин А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Соколова Е.Б., Хабибуллин Р.Р. Взаимодействие гигаваттных лазерных импульсов с жидкими средами. Часть 2. Спектральные и угловые характеристики рассеяния на миллиметровых водных каплях // *Оптика атмосфер. и океана.* 2011. Т. 24, № 8. С. 648–653.
13. Ильин А.А., Букин О.А., Соколова Е.Б., Голик С.С., Шмирко К.А. Спектральные характеристики фемтосекундной лазерной плазмы, генерируемой на поверхности морской воды // *Оптика атмосфер. и океана.* 2012. Т. 25, № 5. С. 441–447.
14. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1979. 319 с.