

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательного учреждения высшего
образования «Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)

На правах рукописи

Боровский Антон Валерьевич

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ КОРОТКОЙ И
УЛЬТРАКОРОТКОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРНОГО ПРОБОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОС
ЧЕЛОВЕКА**

1.3.19 — «Лазерная физика»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., доцент

Голик Сергей Сергеевич

Владивосток – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА I. ЛАЗЕРНАЯ ИСКРОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД И БИООБРАЗЦОВ.....	16
1.1. Основные принципы ЛИС.....	16
1.2. Процессы формирования, развития и затухания оптического пробоя.....	22
1.3. Современное состояние аналитического контроля исследуемых объектов.	26
1.4. Особенности исследования элементного состава биологических объектов (производных эпидермиса).....	28
1.5. Методы исследования элементного состава волос человека	30
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС	39
2.1 Техническое обеспечение для создания экспериментального стенда метода лазерной искровой спектроскопии биообразцов	39
2.2 Разработка схемы и выбора оптимальных компонентов для создания экспериментального стенда для лазерной искровой спектроскопии конденсированных сред и биоматериалов.....	45
ГЛАВА III. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ КОРОТКОЙ И УЛЬТРАКОРОТКОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРНОГО ПРОБОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОС ЧЕЛОВЕКА.....	54
3.1 Определение круга химических элементов, детектируемых методом лазерной искровой спектроскопии с использованием лазерных импульсов ультракороткой длительности с применением техники временной селекции сигнала и без неё при анализе одиночного волоса человека	54
3.2 Исследование характеристик эмиссионных спектров лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос человека лазерными импульсами короткой и ультракороткой длительности в зависимости от условий фокусировки, энергии и длительности.....	62
3.3 Определение оптимальных условий возбуждения эмиссионных спектров и параметров временной селекции детектируемого сигнала лазерной плазмы в методе лазерной искровой спектроскопии с использованием лазерных импульсов короткой и ультракороткой длительности	81
3.4 Оценка метрологических характеристик метода фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии без предварительной подготовки пробы для анализа одиночных волос человека	85
Заключение.....	90
Список литературы.....	92

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы метод лазерной искровой спектроскопии (ЛИС), основанный на генерации плазмы лазерного пробоя исследуемого образца, продемонстрировал огромный потенциал для быстрого качественного и количественного анализа широкого круга исследуемых объектов [1, 2]. ЛИС может рассматриваться как универсальный метод анализа, так как лазерная плазма может быть индуцирована как в газах и жидкостях, так и на поверхности твёрдых образцов и биологических объектов [3]. Поскольку основным требованием для проведения анализа методом ЛИС является оптический доступ к образцу, при этом в большинстве случаев не требуется предварительная подготовка проб, ЛИС является многофункциональным методом *in-situ* анализа различных образцов и удовлетворяет промышленным, экологическим, медицинским и фармацевтическим требованиям.

В настоящее время в большинстве приложений ЛИС используются лазерные импульсы наносекундной длительности [2]. Однако, недавние работы, показали определенные преимущества использования лазерных импульсов фемтосекундной длительности в методе ЛИС для спектрохимического анализа конденсированных сред и биологических образцов [3-8]. В первую очередь это снижение пределов обнаружения, а также возможность идентификации молекулярного состава биоматериалов. Использование импульсов фемтосекундной длительности в ЛИС сводит к минимуму повреждение биологического материала за счет меньшей длительности импульса, высокой средней интенсивности и отсутствию эффектов теплопередачи по объёму образца, вследствие чего данный метод является перспективным для создания новых неинвазивных технологий персонализированной биомедицины и решения задач экспресс диагностики элементного обмена на основе анализа производных эпидермиса.

В мировой науке ведутся исследования по анализу производных эпидермиса, в частности волос, методом лазерной искровой эмиссионной спектроскопии с использованием лазерных импульсов наносекундной длительности [9-14]. Элементный состав волос не подвержен значительным колебаниям в зависимости от

приема пищи и времени суток и что особенно важно, состав накопившихся в них элементов с течением времени не изменяется. Это дает возможность проведения ретроспективного анализа элементного состава. Информация о содержании элементов имеет важное значение для оценки состояния организма [15], дисбаланс химических элементов в организме может включать избыточное накопление ряда токсичных и тяжелых металлов (Al, Cd, Be и др.) и недостаточное содержание ряда микроэлементов и макроэлементов (Zn, Cu, Fe, Ca, Mg, Na и др.). Такие исследования являются перспективными и могут быть использованы для поиска маркеров заболеваний, что даст возможность искать причину существующего дисбаланса элементов, целенаправленно подбирать препараты или корректировать лечение.

Несмотря на преимущества метода ЛИС, таких как, отсутствие необходимости предварительной подготовки проб, возможность бесконтактного исследования вещества, анализ в любом фазовом состоянии (вода [16], аэрозоль, твердое тело), оперативность, широкий спектр детектируемых элементов, основным недостатком является относительно низкая чувствительность, применение техники временной селекции позволяет значительно улучшить чувствительность данного метода [1, 6-8, 17-18]. Выбор параметров регистрации временно-разрешенных спектров лазерной плазмы, таких как: t_d - время задержки регистрации относительно лазерного импульса, t_g - время регистрации и накопления аналитического сигнала имеет большое значение для улучшения чувствительности метода ЛИС [19]. Анализ существующих работ и полученные нашей группой экспериментальные данные показывают, что использование для возбуждения плазмы импульсов фемтосекундной длительности и временной селекции аналитического сигнала в методе ЛИС позволяет существенным образом снизить влияние сплошного спектра плазмы на величину регистрируемого аналитического сигнала, тем самым повышая соотношение сигнал/фон и увеличивая чувствительность данного метода [2, 3, 20].

Однако, несмотря на вышесказанное, в настоящее время характеристики взаимодействия фемтосекундных лазерных импульсов с биологическими образцами остаются не изученными. До сих пор неизвестны аналитические возможности

данного метода ЛИС, нет данных о характере калибровочных кривых, предельно обнаружимым концентрациям, круге регистрируемых элементов, данных о параметрах временной селекции, оценке метрологических характеристик.

Целью настоящей работы является исследование влияния параметров лазерных импульсов короткой и ультракороткой длительности на спектрально-временные характеристики лазерного пробоя, генерируемого на поверхности волос человека для задач улучшения аналитического сигнала в методе лазерной искровой спектроскопии. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение круга химических элементов, детектируемых методом лазерной искровой спектроскопии с использованием лазерных импульсов короткой и ультракороткой длительности с применением техники временной селекции сигнала и без неё, при анализе одиночного волоса человека без предварительной подготовки пробы.

2. Исследование характеристик эмиссионных спектров лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос человека лазерными импульсами наносекундной и фемтосекундной длительности в зависимости от условий фокусировки, их энергии и длительности.

3. Определение оптимальных условий возбуждения эмиссионных спектров и параметров временной селекции детектируемого сигнала лазерной плазмы в методе лазерной искровой спектроскопии с использованием лазерных импульсов короткой и ультракороткой длительности.

4. Оценка метрологических характеристик разрабатываемого метода ЛИС без предварительной подготовки пробы для анализа одиночных волос человека.

Актуальность данной работы

Процессы, которые происходят в нашем организме, очень сильно зависят от количественного содержания микроэлементов, получаемых человеком с пищей и водой [21]. От содержания микроэлементов зависят как кислотно-щелочной баланс крови, так и водно-солевой обмен, и, соответственно, величина артериального давления. От этого же зависит поддержание иммунитета на должном уровне, а также параметры свертываемости крови и многие другие процессы [22].

Определение микроэлементов имеет важную практическую значимость в персонализированной медицине. Волосы, в свою очередь, представляют собой прочную ткань, которая не подвергается биологическим изменениям, и дают возможность получения информации обо всех элементах, содержащихся в организме, за достаточно продолжительный период времени. Волосы, в отличие от крови или мочи, гораздо меньше зависят от систем, регулирующих гомеостаз (стремление системы воспроизводить себя, восстанавливать утраченное равновесие, преодолевать сопротивление внешней среды). Благодаря этой особенности можно получить информацию о дефиците веществ прежде, чем возникнет заболевание. Многие токсические элементы (Al, Ba, As, Cd, Pb) быстро покидают кровяное русло, перемещаясь и накапливаясь в тканях. Обнаружение накопления этих токсических элементов в волосах или ногтях может оказаться единственной возможностью установления факта интоксикации. Очень перспективно использование проб волос в качестве архивного материала для исторического биомониторинга [23].

Изучение влияния условий фокусировки, энергии лазерных импульсов наносекундой и фемтосекундной длительности на интенсивность эмиссионного и сплошного спектра лазерного пробоя на поверхности биообразцов позволит установить оптимальные параметры возбуждения ЛИС для достижения максимальной чувствительности и воспроизводимости измерений. Исследование временной эволюции сплошного и линейчатого спектров лазерной плазмы позволит определить оптимальные временные параметры регистрации аналитического сигнала лазерной плазмы. Полученные оптимальные параметры возбуждения лазерной плазмы и регистрации аналитического будут использованы для улучшения минимально-обнаружимых концентраций химических элементов, разработки методик анализа определяемых химических элементов и позволят использовать метод ЛИС для измерения, в том числе, следовых концентраций химических элементов.

Научная новизна результатов.

В диссертационной работе впервые были получены следующие результаты:

Для лазерной плазмы, генерируемой импульсами ультракороткой длительности (40 фс и 650 фс) на поверхности одиночного человеческого волоса, на центральной длине волны 800 нм с энергией одиночного импульса до 1.1 мДж:

- Проведено сравнение спектров, генерируемых импульсами длительности 40 фс и 650 фс на поверхности одиночного человеческого волоса.
- Исследована динамика формирования (временная эволюция) сплошного и линейчатого спектров лазерной плазмы, генерируемой импульсами фемтосекундной длительности на поверхности одиночного человеческого волоса. Определены значения оптимальной задержки регистрации спектров t_d для эмиссионных линий Ca I (422.6 нм), Ca II (393.3 нм), Ca II (396.8 нм), Na I (588.9 нм), Na I (589.6 нм), Mg I (285.2 нм), Mg II (279.6 нм), Mg II (280.2 нм), Zn I (213.8 нм), Zn II (202.5 нм), Zn II (206.2 нм), C I (193.0 нм), C I (247.8 нм).
- В спектрах лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос человека в диапазоне длин волн 190-800 нм, зарегистрированы и идентифицированы эмиссионные линии: C I (193.1, 247.8 нм), Ca I (422.7, 612.2, 616.2, 643.9, 646.2 нм), Ca II (315.9, 317.9, 318.1, 393.4, 396.8 нм), Na I (588.9, 589.6 нм), Mg I (285.2 нм), Mg II (279.6, 280.3 нм), Zn I (213.8 нм), Zn II (202.5, 206.2 нм), H I (656.2 нм), Fe I (316.0, 318.0, 357.8, 373.9, 516.7, 526.9 нм), Sr I (460.7 нм), Sr II (421.5 нм), Br I (793.8 нм), Ba II (455.3 нм), V I (442.5, 443.6, 445.7, 558.4 нм), K I (404.5, 766.5 нм), Ti (334.5 нм), Cr I (520.5 нм), N I (648.3 нм), O I (777.3 нм) и др. с использованием техники временной селекции регистрируемого сигнала и без нее.
- Экспериментально получены значения воспроизводимости измерений интенсивности линий химических элементов исследуемых в исследуемых образцах методом ЛИС. Измерение интенсивности эмиссионных линий в плазме, генерируемой при фокусировке лазерных импульсов с энергией 1 мДж и частотой повторения 100 Гц на поверхности одиночного волоса, с использованием техники временной селекции сигнала обеспечивает воспроизводимость 13,7% для плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью 40 фс и 15,3% для плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью 650 фс. Применение техники постобработки регистрируемого сигнала позволяет значительно улучшить

воспроизводимость измерений: до 3,9 раза для импульсов длительностью 40 фс и до 1,68 раза для импульсов длительностью 650 фс.

Для плазмы, генерируемой лазерными импульсами короткой длительности: проведены экспериментальные исследования спектральных характеристик плазмы, генерируемой на поверхности волос человека при различных условиях фокусировки (линзами с фокусным расстоянием 50 мм - 150 мм) лазерными импульсами короткой (9 нс) длительности с энергией от 5 до 50 мДж в режиме анализа элементного состава по длине образцов, определены оптимальные условия регистрации спектральных линий.

Положения, выносимые на защиту.

1. В спектрах лазерной плазмы, генерируемой на поверхности одиночного человеческого волоса лазерными импульсами короткой и ультракороткой длительности регистрируются следующие основные эмиссионные линии химических элементов, необходимые для проведения анализа состояния обмена элементов в организме: С I (193.1, 247.8 нм), Zn I (213.8 нм), Zn II (202.5, 206.2 нм), Si I (251.6 нм), Mg I (285.2 нм), Mg II (279.6, 280.3 нм), Ca I (422,7 нм), Ca II (315.9, 317.9, 370.7, 373.6, 393.4, 396.8 нм), Al I (237,3 нм), Al II (358.7 нм), Na I (588.9, 589.6 нм), K I (404.5, 766.5 нм), Fe I (357.8, 373.9 нм), Sr II (421.6 нм), Cr I (520.5 нм), H (656.2 нм), N I (648.3 нм), O I (777.3 нм), P I (255.3 нм), Co I (340.9, 345.2 нм) и молекулярные спектры: C-N, N-H, C-H, C-C.

2. Увеличение энергии лазерных импульсов наносекундной длительности (9 нс) с 5 до 50 мДж приводит к возрастанию в спектрах плазмы интенсивности эмиссионных линий кальция Ca I 422.7 (нм), Ca II 393.4, 396.8 (нм), магния Mg I 285.2 (нм), Mg II 279.6, 280.3 (нм), при этом рост интенсивности линий однократных ионов кальция не зависит от фокусного расстояния фокусирующей линзы в пределах 50 - 150 мм. Использование фокусирующей линзы с фокусным расстоянием 100 мм обеспечивает оптимальное соотношение сигнал/шум для определяемых элементов. Для качественного анализа магния и кальция и количественного анализа кальция в одиночном волосе достаточно энергии лазерного импульса 5 мДж с длительностью 9 нс, минимальное значение энергии

лазерных импульсов для количественного анализа эмиссионных линий магния составляет 20 мДж при аналогичных условиях.

3. В плазме, генерируемой на поверхности волос ультракороткими лазерными импульсами, длительность свечения сплошного спектра составляет 50 – 70 нс, длительность свечения эмиссионных линий до 1,2 мкс (в зависимости от химического элемента и его эмиссионной линии), при этом для длительности импульса 40 фс наблюдается минимальный уровень сплошного спектра, интенсивность которого не превышает интенсивности линий Ca I 422.7 нм, Ca II 393.4, 396.8 нм во всем временном диапазоне.

4. Измерение интенсивности эмиссионных линий в плазме, генерируемой при фокусировке лазерных импульсов с энергией 1 мДж и частотой повторения 100 Гц на поверхности одиночного волоса, с использованием техники временной селекции сигнала обеспечивает воспроизводимость 13,7% для плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью 40 фс и 15,3% для плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью 650 фс. Применение техники постобработки регистрируемого сигнала позволяет значительно улучшить воспроизводимость измерений: до 3,9 раза для импульсов длительностью 40 фс и до 1,68 раза для импульсов длительностью 650 фс.

Практическая значимость результатов

Определение оптимальных параметров возбуждения лазерной плазмы и регистрации эмиссионных спектров, генерируемых на поверхности человеческих волос, имеют прикладное значение в разработке методики анализа определяемых химических элементов для анализа состояния организма. Полученные результаты могут быть использованы для создания новых сенсоров персонализированной медицины, в том числе с уникальной возможностью получения ретроспективных данных о содержании микро и макроэлементов в образце с временным разрешением до 6 часов на временном интервале, соответствующем длине волоса, что имеет фундаментальное применение в судебно-медицинской экспертизе, персональной медицине.

Результаты работы были получены и использованы при выполнении следующих проектов:

1. Министерства науки и высшего образования РФ (FZNS-2020-0003 № 0657-2020-0003) Разработка методов лазерной спектроскопии, фотоники и оптоэлектроники для создания перспективных высокотехнологичных сенсоров персонализированной биомедицины и мониторинга природных и искусственных сред.

2. РФФИ № 19-32-90194 аспиранты Исследование эффективности возбуждения эмиссионных линий и аналитических характеристик метода фемтосекундной лазерной искровой эмиссионной спектроскопии для экспрессного определения элементного и молекулярного состава биообразцов.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих региональных, всероссийских и международных конференциях и симпозиумах:

1. **А. В. Боровский**, А. Ю. Майор, С. С. Голик, М. Ю. Бабий, А. С. Анкушев Оценка эффективности возбуждения эмиссионных спектральных линий производных эпидермиса методом лазерной искровой спектроскопии «Енисейская фотоника – 2022», г. Красноярск, Россия. 19-24 сентября 2022.
2. **А. В. Боровский**, А. Ю. Майор, С. С. Голик, Ю. С. Толстоногова, Д. Ю. Прощенко Качественный спектральный анализ волос человека методом фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии. «Енисейская фотоника – 2022», г. Красноярск, Россия. 19-24 сентября 2022
3. **А.В. Боровский**, А.С. Анкушев, С.С. Голик Качественный спектральный анализ волос человека методом фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии // 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, 29 ноября – 03 декабря 2021.
4. **А.В. Боровский**, С.С. Голик Качественный спектральный анализ волос человека методом фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии // Региональная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам, Владивосток, 2021.

5. А.С. Анкушев, **А.В. Боровский**, С.С. Голик Создание экспериментальной установки для получения контуров спектральных линий и оценки эффективности возбуждения эмиссионных спектральных линий в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии производных эпидермиса // Региональная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам, Владивосток, 2021
6. Д.Ю. Проценко, **А.В. Боровский**, С.С. Голик Подводный лазерно-искровой спектрометр для анализа морской воды и донных отложений на континентальном шельфе // XXV Международный симпозиум “Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы” Новосибирск, 01-05 июля 2019.
7. Ю. С., Толстоногова, С. С. Голик, А. А. Ильин, М. Ю. Бабий, В. В. Лисица, **А. В. Боровский** Метод фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии для задач мониторинга элементного состава морской воды и аэрозоля // XXIV международный симпозиум “оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы” Томск, 02-05 июля 2018.
8. S. S. Golik, A. A. Ilyin, D. Yu. Proschenko, A. Yu. Mayor, Yu. S. Tolstonogova, M. Yu. Babiy, **A. V. Borovsky**, T. M. Agarova, V. V. Lisitsa, N. N. Golik, Yu. N. Kulchin, and O. A. Bukin, Contours of spectral lines and temporal characteristics of emission spectra in plasma of optical breakdown generated by single femtosecond laser pulses on surface of water solutions // 24th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics, Russia, Tomsk, 2018.
9. S.S. Golik, A.A. Ilyin, Yu.S. Biryukova, M.Yu. Babiy, D.Yu. Proschenko,, **A. V. Borovsky** Investigation of emission lines excitation efficiency in femtosecond plasma generated on the surface of chemical elements water solution // 23rd International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics, Russia, Irkutsk, 3 – 7 July, 2017.

Список опубликованных работ

По теме диссертации, опубликовано 14 печатных работ, из них 5 статей в журналах перечня ВАК РФ [1-5] и 9 статей, входящих в SCOPUS [6-14].

1. А. Ю. Майор, С. С. Голик, А. В. Боровский, В. В. Лисица, М. Ю. Бабий, А. С. Акушев Анализ человеческих волос методом лазерной искровой спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022 (в печати).
2. А. В. Боровский, А. С. Акушев, С. С. Голик Улучшение воспроизводимости измерений в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии волос человека при постобработке регистрируемого аналитического сигнала // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 8 (122), С. 1-7.
3. С. С. Голик, А. Ю. Майор, В. В. Лисица, Ю. С. Толстоногова, А. А. Ильин, А. В. Боровский, О. А. Букин. Пределы обнаружения химических элементов в водном аэрозоле в филаментно-индуцированной эмиссионной спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии. – 2021. – Т. 88. – №. 2. – С. 275-281.
4. Д. Ю. Проценко, С. С. Голик, А. Ю. Майор, А. А. Ильин, А. В. Боровский, О. А. Букин Разработка метода лазерной искровой спектроскопии для задач геологоразведки и экологического мониторинга водных сред в режиме реального времени // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. - 2021. - № 1. - С. 112–119.
5. С. С. Голик, В. В. Лисица, А. Ю. Майор, А. А. Ильин, Ю. С. Толстоногова, А. В. Боровский, Д. Ю. Проценко, М. Ю. Бабий Спектрально-временные характеристики эмиссионных линий натрия при филаментации лазерных импульсов фемтосекундной длительности в атмосферном аэрозоле // Международный научно-исследовательский журнал. – 2019. – Т. 89. – С. 6-10.
6. A. V. Borovskiy, Yu. S. Tolstonogova, V. V. Lisitsa, A. Yu. Mayor, S. S. Golik Temporary dynamics of sodium emission lines intensity at filamentation of laser pulses in aqua aerosol // Proceedings of SPIE. – 2020. - Vol. 11560. – P. 1156021-5
7. Yu. S. Tolstonogova, S. S. Golik, V. V. Lisitsa, A. Yu. Mayor, A.A. Ilyin, A. V. Borovskiy Determination of opportunities for detecting chemical elements in aqueous aerosol in filament-induced emission spectroscopy // Proceedings of SPIE. - 2020. – Vol. 11560. – P. 115604I.

8. S. S. Golik, Yu. S. Tolstonogova, D. Y. Proschenko, A. Y. Mayor, A. V. Borovskiy, M. Y. Babiy, V. V. Lisitsa Underwater LIBS spectrometer for analysis of sea water and bottom sediments on the continental shelf. // Proceedings of SPIE . – 2019. - Vol. 1120868. – P. 1120868-5
9. S. S. Golik, A. A. Ilyin, D. Yu. Proschenko, A. Yu. Mayor, Yu. S. Tolstonogova, M. Yu. Babiy, A. V. Borovsky, T. M. Agapova, V. V. Lisitsa, N. N. Golik, Yu. N. Kulchin, and O. A. Bukin, Investigation of the spectral and temporal characteristics of plasma radiation in the case of breakdown on the surface of Ca aqueous solutions generated by femtosecond laser pulses // Proceedings of SPIE. – 2019. – Vol. 11024. - P. 110240L.
10. Yu. S. Tolstonogova, D. Y. Proschenko S. S. Golik, A. Y. Mayo A. Y. Tolstonogov, A. V. Borovsky Development of the underwater spectrometer for in-situ chemical analysis of seawater by laser induced breakdown spectroscopy// Proceedings of SPIE. – 2019. – Vol. 11560. – P. 115604I
11. Yu. Tolstonogova, S. Golik, A. Ilyin, M. Babiy, V. Lisitsa, and A. Borovsky, Method of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy for monitoring the seawater elemental composition // Proceedings of SPIE. – 2018. – Vol. 10833. – P. 108336T.
12. S. S. Golik, A. A. Ilyin, D. Yu. Proschenko, A. Yu. Mayor, Yu. S. Tolstonogova, M. Yu. Babiy, A. V. Borovsky, T. M. Agapova, V. V. Lisitsa, N. N. Golik, Yu. N. Kulchin, and O. A. Bukin, Contours of spectral lines and temporal characteristics of emission spectra in plasma of optical breakdown generated by single femtosecond laser pulses on surface of water solutions // Proceedings of SPIE. – 2018. – Vol. 10833. – P. 108336L.
13. S. S. Golik, V. V. Lisitsa, A. Yu. Mayor, K. A. Shmirko, Yu. S. Tolstonogova, A. V. Borovsky, M. Yu. Babiy, D. Y. Proschenko Lidar sensing atmosphere by gigawatt femtosecond laser pulses in the continent-ocean transition zone// Proceedings of SPIE. – 2018. – Vol. 10791. – P. 107910G.
14. S. S. Golik, A. A. Ilyin, Yu. S. Biryukova, M. Yu. Babiy, D. Yu. Proschenko, A. V. Borovsky Investigation of emission lines excitation efficiency in femtosecond

plasma generated on the surface of chemical elements water solution // Proceedings of SPIE. – 2017. – Vol. 10466. – P. 1046644.

Достоверность полученных результатов обусловлена:

Использованием современного высокотехнологичного оборудования, технические и метрологические характеристики которого соответствуют условиям проведения эксперимента и подтверждены его проверкой и калибровкой. Статистика экспериментальных данных подтверждает воспроизводимость результатов, а полученные измерения согласуются с результатами других авторов и не противоречат им.

Личный вклад автора.

Автор работы принимал участие в подготовке и выполнении экспериментальных работ, обработке экспериментальных данных, интерпретации полученных результатов. Обсуждение материала и написание статей, тезисов докладов выполнено в соавторстве при его участии. Вошедшие в диссертацию результаты отражают итоги исследований, проведенных автором в лаборатории аналитической лазерной спектроскопии Дальневосточного федерального университета.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 84 библиографических ссылки. Общий объем диссертации составляет 101 страницу. Работа содержит 25 рисунков и 12 таблиц.

Содержание работы

Во **введении** сформулирована тема исследования, обоснована актуальность и важность работы, определяются цель и задачи исследования, формулируются научная новизна и практическая значимость. Также формулируются защищаемые положения и апробация работы.

В **первой главе** представлен литературный обзор и объяснение выбора объекта исследования. Рассмотрен метод лазерной искровой спектроскопии конденсированных сред, произведено сравнение с другими методами.

В **главе II** описано экспериментальное оборудование, параметры лазерных систем, схемы разработанных установок и характеристики регистрирующей аппаратуры.

В **третьей главе** представлены результаты исследований влияния параметров лазерных импульсов короткой и ультракороткой длительности на спектрально-временные характеристики лазерного пробоя, генерируемого на поверхности одиночного волоса человека. Показаны спектры оптического пробоя в диапазоне длин волн от 180 до 800 нм, возбуждаемого импульсами с длительностью 650 и 40 фс на поверхности волос человека.

В **заключении** изложены основные результаты диссертации.

ГЛАВА I. ЛАЗЕРНАЯ ИСКРОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД И БИООБРАЗЦОВ

Метод лазерной искровой спектроскопии существует уже на протяжении 45 лет, при этом он по-прежнему остается актуальным и передовым. В начале 80-х годов XX века научные интересы аналитического сообщества в основном были направлены на изучение основных фундаментальных вопросов, таких как

- измерение электронной плотности
- температуры плазмы;
- установление локального термодинамического равновесия [24];
- экспериментальные и теоретические аспекты одно- и многоимпульсного оптического пробоя газов [25, 26], жидкостей [27], твердых тел и биологических объектов [28].

Современные потребности исследовательской деятельности требуют дальнейшего развития методов и технологий. Рассмотрим особенности лазерного искрового спектрального анализа вещества, для понимания возможности расширения прикладных задач ЛИС в качестве аналитического метода.

1.1. Основные принципы ЛИС

Лазерно искровая спектроскопия, сокращенно ЛИС (в зарубежной литературе используется термин LIBS – laser induced breakdown spectroscopy) представляет собой метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), в котором в качестве источника возбуждения используется плазма, генерируемая лазером [1]. Поскольку плазма формируется сфокусированным оптическим излучением, этот метод имеет много преимуществ по сравнению с традиционными методами АЭС, которые используют физическое устройство (например, электроды, катушки) для формирования источника испарения/возбуждения. Прежде всего, это возможность исследовать образцы на месте и удаленно без какой-либо подготовки [2]. Метод LIBS выполняется путем формирования лазерной плазмы на образце или в нем, а затем сбора излучения плазмы и спектрального анализа. Хотя метод LIBS

существует уже 40 лет, до 1980 г. интерес к нему был в основном связан с основами физики образования плазмы. Однако, в последнее время интерес к этому методу возобновляется. Основой для этого является, значительные технологические прорывы в производстве (лазеров, спектрографов, детекторов), используемых в методе LIBS, а также возникающих потребностей в проведении измерений в условиях, невозможных с помощью традиционных аналитических методов. Обзор литературы [29-33] по LIBS показывает, что этот метод имеет чувствительность обнаружения для многих элементов, сравнимую или превышающую чувствительность других методов, применяемых в полевых условиях. В последние годы наблюдается возобновление сильного интереса к LIBS, о чем свидетельствует количество статей, опубликованных в журналах за последние 20 лет. Это показано на рисунке 1.1. Данные на рис. 1.1 были собраны из единой базы данных Scopus с использованием (LIBS и Laser induced breakdown spectroscopy) в качестве ключевых слов.

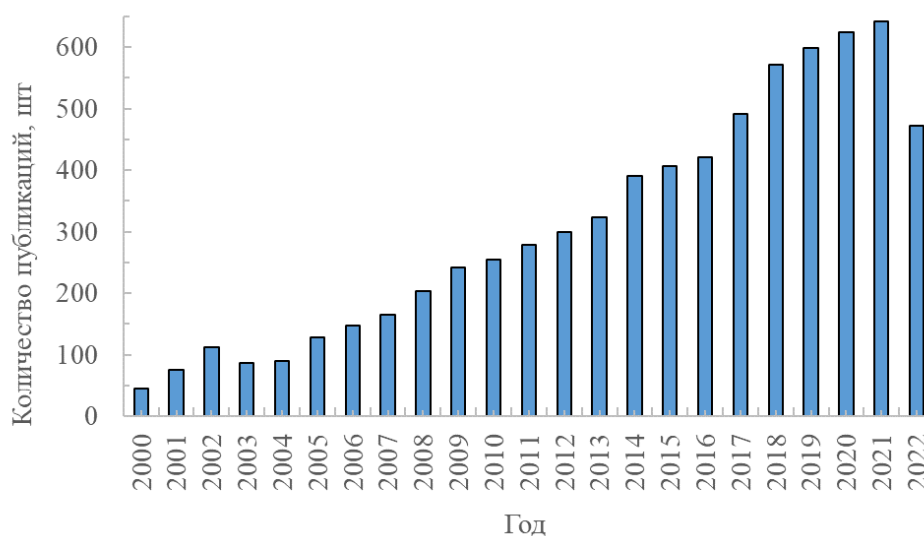


Рисунок 1.1. Количество публикаций, связанных с ЛИС, за последние 22 года

Возобновление интереса к ЛИС может быть связано с несколькими факторами. Во-первых, это потребность в новом методе анализа материалов [33-35] в условиях, невозможных при использовании современных аналитических методов. Отчасти это обусловлено новыми правилами, предписывающими контролировать материалы и операции для обеспечения здоровья и безопасности работников и населения, а также необходимостью улучшения возможностей промышленного

мониторинга для повышения эффективности и снижения производственных затрат. Во-вторых, за последние 15 лет произошли существенные изменения [36] в уменьшении размера и веса при одновременном увеличении возможностей лазеров, спектрографов и матричных детекторов. Это делает возможной разработку компактных и прочных приборов для использования за пределами лаборатории.

В 1960 году впервые было сообщено о работе лазера на кристалле рубина. Вслед за этим в 1963 г. был разработан лазер с модуляцией добротности. Этот лазер обладал способностью генерировать высокую плотность сфокусированной мощности за счет одного короткого импульса, достаточного для того, чтобы инициировать пробой и создать аналитически полезную лазерную плазму (также называемую лазерной искрой). Это было «рождением» метода LIBS, и в последующие годы были сделаны важные вехи в развитии метода.

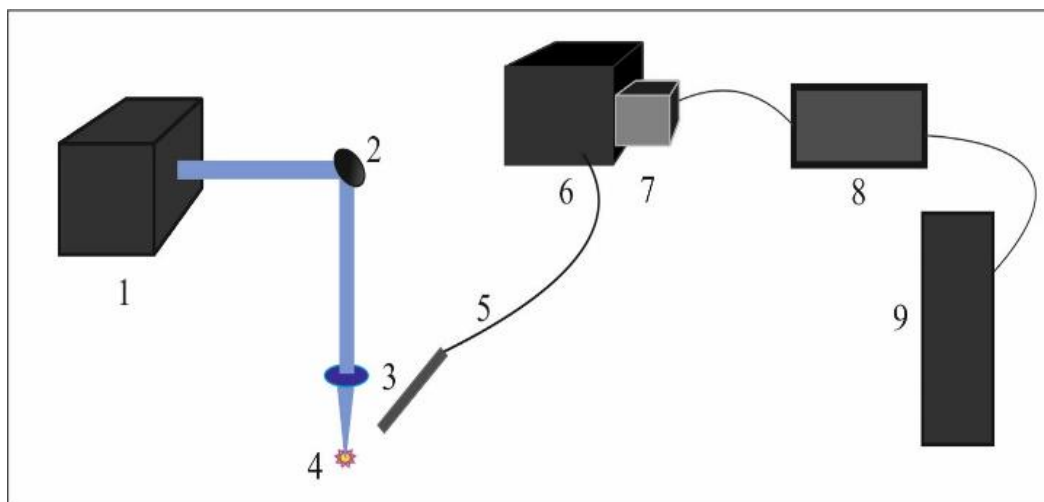


Рисунок 1.2 - Схема экспериментальной установки метода ЛИС

1 – лазер, 2- зеркало, 3 – линза, 4 – плазма, 5 – волоконно-оптический кабель, 6 – спектрограф, 7 – детектор, 8 – плата задержки, 9 – компьютер.

Метод ЛИС основан на принципах формирования оптического пробоя, который возникает благодаря фокусировке лазерного излучения на поверхности или внутри исследуемого объекта. Стандартная схема метода лазерной искровой спектроскопии представлена на рис. 1.2. Лазерные импульсы, генерируемые оптическим квантовым генератором (1), направляются на поворотное зеркало (2) и фокусируются с помощью линзы на поверхности образца (3). Формируемая в этом

случае плазма (4) испускает рассеянное излучение, которое собирается и направляется с помощью оптоволоконна (5) или линзы на щель спектрографа (6), который раскладывает входящее излучение в спектр, регистрируемый детектором (7). Полученная оцифрованная информация поступает на компьютер (9) для визуализации и обработки полученных данных.

В зависимости от поставленной задачи спектрально-временное разрешение позволяет улучшить качество проводимого анализа. Использование платы задержки (8) в этой схеме позволяет разносить во времени приход лазерного импульса и начало регистрации спектра. И при всём этом определить оптимальное отношение сигнал к фону SBR (signal-to-background ratio) и сигнал к шуму SNR (signal-to-noise ratio), а также исключить спектральные помехи в виде молекулярных полос, линии ионов атмосферных газов и сплошного спектра плазмы.

Фотографии лазерной плазмы, сформированной на поверхности человеческого волоса, показана на рис. 1.3. Для глаза плазма выглядит как яркая вспышка белого света, исходящая из фокального объема. Излучение плазмы сопровождается громким щелкающим звуком [37] из-за ударной волны, возникающей при оптическом пробое.



Рисунок 1.3 - Фотография лазерной плазмы, генерируемая на поверхности человеческого волоса (диаметр волоса 60 мкм).

Поскольку лазерная плазма является импульсным источником, результирующий спектр быстро изменяется во времени. Временная история лазерно-индуцированной плазмы схематично показана на рис. 1.4. В самое раннее время в плазменном свете преобладает континуум «белого света», интенсивность которого мало меняется в зависимости от длины волны. Этот свет вызван тормозным и рекомбинационным излучением плазмы, поскольку свободные электроны и ионы рекомбинируют в охлаждающейся плазме. Если свет плазмы интегрировать по всему времени излучения плазмы, этот непрерывный свет может серьезно помешать обнаружению более слабых излучений в плазме. По этой причине измерения LIBS обычно выполняются с использованием обнаружения с временным разрешением. Таким образом, излучение сплошного спектра, в ранние моменты времени может быть удалено из измерений путем включения детектора после того, как интенсивность этого излучения значительно уменьшилась, но атомное излучение все еще присутствует. Важными параметрами для обнаружения с временным разрешением являются t_d , время между образованием плазмы и началом наблюдения плазменного света, и t_b , период времени, в течение которого регистрируется свет (рис. 1.4).

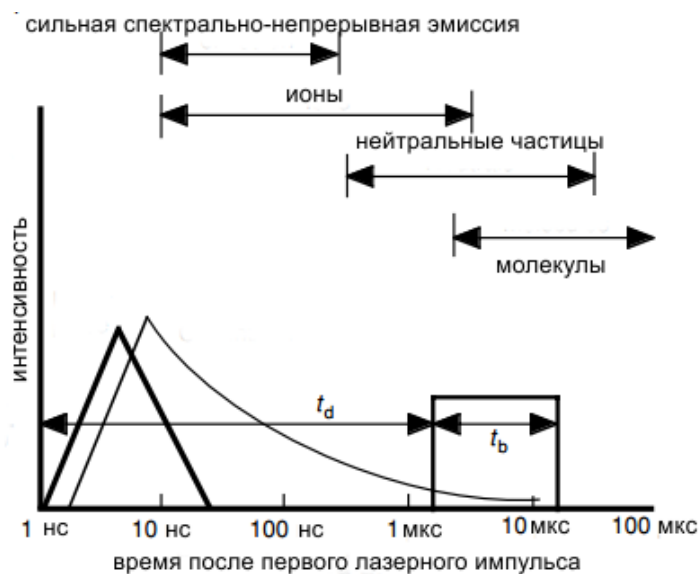


Рисунок 1.4 - Схема развития плазмы во времени [1]

На рис. 1.5 показана эволюция спектров LIBS волос человека. Из рисунка видно, что при малых задержках интенсивный (10–20 нс) сплошной спектр

преобладает и вносит значительный вклад в значение интенсивности эмиссионных линий. Во-вторых, происходит значительное уменьшение ширины линии при изменении времени задержки от 20 до 40 нс. Эти два фактора имеют сильное влияние на качество регистрируемого сигнала. В первом случае, подложка сплошного спектра, может полностью скрывать за собой эмиссионную линию в методе LBS, при условии малых концентрация данного элемента. От ширины линии зависит спектральное разрешение близко лежащих линий, так например в случае с эмиссионными линиями Na (588.9, 589.6 нм) нужно, чтобы разрешение было порядка 0.5 нм.

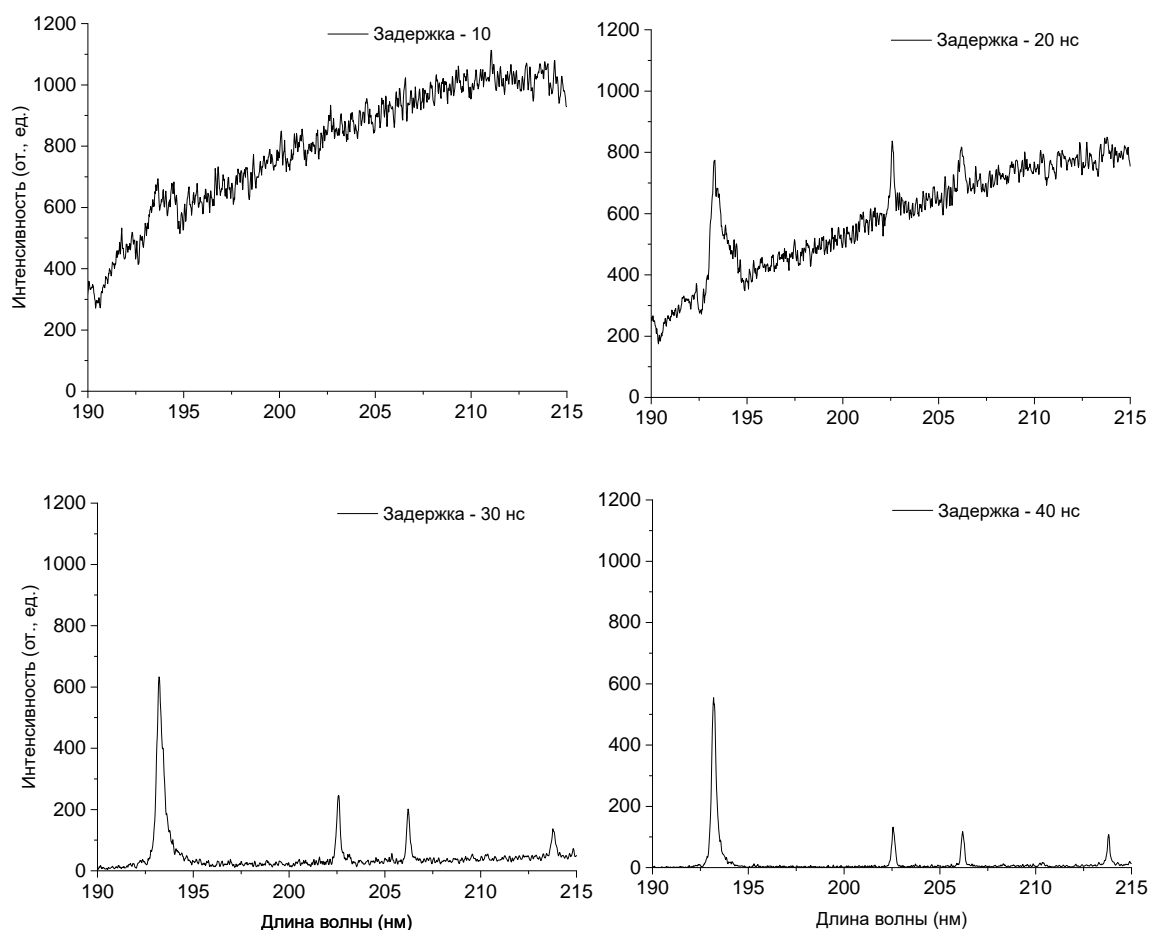


Рисунок 1.5 - Динамика спектров плазмы (эмиссионных линий С I 193.1, Zn II 202.5, 206.2 нм, Zn I 213.8 нм) с использованием временной селекции ($t_d = 10, 20, 30$ и 40 нс).

1.2. Процессы формирования, развития и затухания оптического пробоя

Рассмотрим физику процессов формирования, развития и затухания оптического пробоя. Существует несколько шагов, приводящих к пробое из-за оптического возбуждения [38, 39]. На первом этапе несколько свободных электронов, образованных в результате многофотонной ионизации, и плотность которых превышает их естественную плотность (10^3 - 10^4 см⁻³) и равна $\sim 10^8$ см⁻³ ускоряются при столкновении с нейтральными атомами до энергии, превышающей потенциал ионизации этих атомов. Затем за счет столкновения ускоренных электронов с нейтральными атомами происходит ионизация, в результате которой высвобождаются свободные электроны, служащие источником возникновения второго этапа формирования лазерной плазмы, а именно развития электронной лавины.

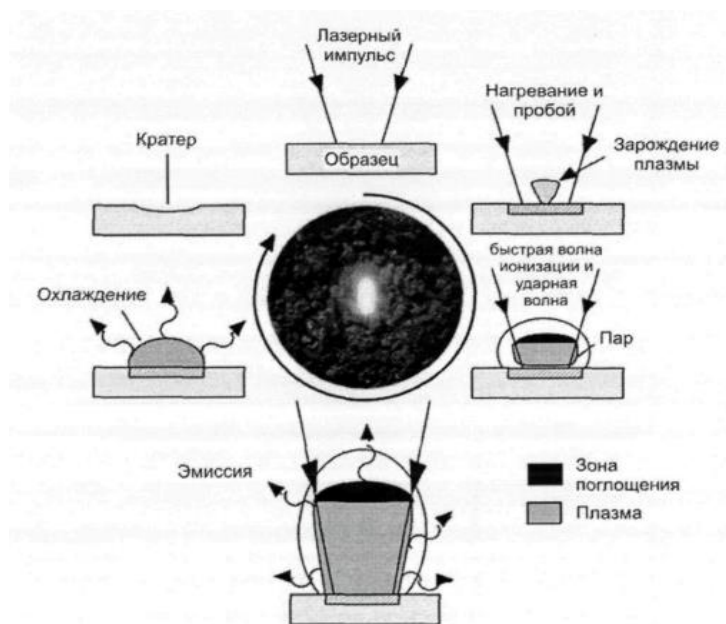


Рисунок 1.6 - Процесс формирования, развития и затухания лазерной плазмы.

В дальнейшем динамика плазмы связана с тем, что свободные электроны, образованные в результате развития электронной лавины или путем нелинейной ионизации продолжают приобретать энергию внешнего поля за счет обратного тормозного эффекта до тех пор, пока не возникнет критическая плотность электронов и излучение перестанет проникать в плазму, отражаясь от нее. В результате формирования плотной ионизированной среды произойдет оптический

пробой, который визуально может определяться в виде слабой световой вспышки. Порог пробоя обычно определяется как минимальное излучение, необходимое для создания видимой плазмы.

После пробоя плазма расширяется во всех направлениях наружу в области лазерного излучения. Однако скорость расширения наибольшая по отношению к фокусирующей линзе, потому что оптическая энергия поступает в плазму с этого направления. Из-за этого неизотопного расширения возникает грушевидная или сигар-форма. Начальная скорость расширения плазмы составляет порядка 10^5 м/с. Громкий звук, который слышится, вызван ударной волной, исходящей из фокального объема.

Этапы развития плазмы представляют собой три режима распространения волн и расширения плазменного фронта в процессе ионизации: быстрая волна ионизации (БВИ), светодетонационная волна (СДВ), сверхзвуковая радиационная волна (СРВ). Их отличия основаны на свойствах прозрачности и непрозрачности среды и на процессах энергообмена между плазмой и окружающей средой. Режимы БВИ и СДВ в методе ЛИС наиболее точно описывают динамику распространения плазменных фронтов.

В процессе расширения плазма испускает энергию, а по мере охлаждения и затухания ионы и электроны начинают рекомбинировать и образовывать нейтральные атомы, а в некоторых случаях даже молекулы. Температура плазмы во время действия лазерного импульса может достигать сотен тысяч градусов (несколько десятков электрон-вольт) при энергии излучения 10-100 мДж, фокусировки линзами 5-20 см и с плотностью мощности от 10^9 до 10^{11} Вт/см².

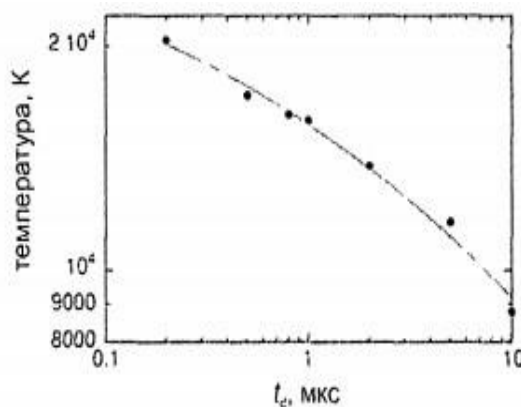


Рисунок 1.7 - Зависимость температуры от времени задержки t_d

На рис. 1.7 представлены составные измерения температуры плазмы в воздухе в зависимости от времени [2]. Временная зависимость приводит к экспериментальной стратегии использования временной задержки для измерений LIBS. Ведь как обсуждалось выше на ранних временах сплошной спектр высокоинтенсивен за счет тормозного и рекомбинационного процессов, а на более поздних (доли микросекунд и более, см. рис 1.4) его интенсивность затухает. После этого начинает преобладать свечение линий ионов, атомов и молекул. Отношение сигнал к фону в этом случае будет значительно выше, чем на начальных этапах формирования плазмы, а ширина эмиссионных линий уже.

При $t_d < 1$ мкс за счет высокой плотности свободных электронов и ионов в спектре будет преобладать штарковское уширение линий [2], которое также будет меняться в зависимости от типа самой линии (ионная или атомная). Теория штарковского эффекта и сдвиг спектральных линий в ходе расщепления вырожденных подуровней описаны в работе Грима [23].

Уширение определяется электронной плотностью, а ее зависимость от времени задержки t_d показана на рис.1.8. По мере развития плазмы происходят процессы рекомбинации, электронная плотность уменьшается, а значит, уменьшается вероятность столкновений нейтральных атомов с электронами и ионами, что приводит к снижению штарковского эффекта.

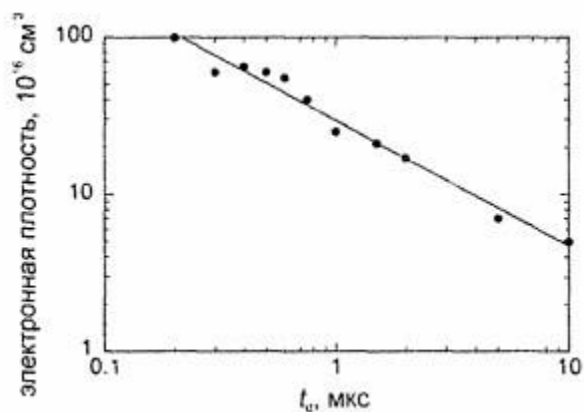


Рисунок 1.8 - Зависимость электронной плотности от времени задержки t_d .

Значения интенсивности и ширина линий зависят от свойств окружающего газа и от его давления, а также от вероятности возбуждения резонансных уровней.

Итак, все вышеперечисленные процессы положены в основу метода лазерной искровой спектроскопии, первоначальные работы, которой были направлены на проведение спектрального анализа твердых тел (например, металлов или геологических объектов), но благодаря временной селекции практическая применимость лазерной искры расширилась и стала распространяться и на другие виды образцов. Сегодня ЛИС используется для анализа газов, жидкостей, аэрозолей, а также биологических материалов. В таблице 1 для сравнения приведены общие характеристики различных образцов, такие как температура, электронная плотность и t_b при задержке лазерного импульса относительно регистрации 1 мкс.

Таблица 1 - Характеристики лазерной плазмы

Образец	Темп., К	Электронная плотность, ($\cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)	t_b , мкс
В воздухе [1]	17000	0.3	1
На почве [40]	7000	-	10
На почве [41]	5000	0.069	50
В объеме жидкости [42]	7950	0.9	0.25
Ti в воздухе одноимпульсный пробой [43]	7180	1.3	15
Ti в воздухе двухимпульсный пробой [43]	7710	3.8	15

Из таблицы 1 видно, что температура и плотность электронов зависят от параметра t_b . Например, температура пробоя на поверхности почвы при времени t_b равном 50 мкс в несколько раз ниже, чем при 10 мкс, это связано с тем, что при длительной регистрации температура усредняется на протяжении всего времени преобразования

1.3. Современное состояние аналитического контроля исследуемых объектов.

Фундаментальные и теоретические аспекты изучения среды обитания и живых организмов как открытых систем, взаимодействующих между собой и обменивающихся веществом и энергией с окружающей средой, призывают к постоянному отслеживанию и контролю химического состава всего что нас окружает, в том числе и живую материю. Решением этого комплекса вопросов и занимается аналитическая химия. За предшествующие пять десятков лет мировой наукой собраны множественные данные об элементном содержании большого количества биологических тканей и жидкостей. Однако, к значительному количеству результатов различных лабораторий надлежит относиться с высокой осторожностью [44], что в большей степени связано со сложностью биологического материала, как объекта исследования. Биологические образцы, зачастую имеют низкое содержание многих химических элементов, требуют особой стандартизации процедур сбора, хранения и пробоподготовки, соблюдения строгой однородности отобранных проб, устранения матричных эффектов при их анализе и т.д. Все вышесказанное говорит о необходимости пристального подбора технологий, способов и методов проведения элементного анализа биообъектов в целом и живых организмов в частности [45]. Важными факторами при выборе метода анализа являются метрологические характеристики, такие как предел обнаружения, диапазон определяемых концентраций, точность метода – правильность и воспроизводимость результатов измерений. В таблице 2 представлены возможности методов часто применяемых для анализа биологических объектов. Как видно из таблицы 2, для количественного определения химических элементов в биологических объектах, применяются химические (гравиметрия, титриметрия) и физико-химические (электрохимические, спектрометрические) методы [46]. Химические методы анализа эффективно применяются при определении веществ, находящихся в исследуемом объекте в больших и средних содержаниях. Но при их простоте в осуществлении проведения эксперимента и надежности, общий их недостаток – невозможность определения малых (микро) химических элементов в

анализируемых объектах. Избирательность и чувствительность в данной ситуации оказывается недостаточной, что исключительно важно при анализе качества среды обитания человека, биологических проб и материалов.

Таблица 2 – Предел обнаружения различных методов при анализе биологических образцов

Метод	Предел обнаружения, масс. %
Гравиметрия	0,1-0,01
Титриметрия	0,1-0,01
Электрохимические	$10^{-5} - 10^{-6}$
ИСП АЭС	$10^{-7} - 10^{-9}$
ААС	$10^{-5} - 10^{-6}$
ИСП МС	$10^{-9} - 10^{-12}$
МП АЭС	$10^{-5} - 10^{-6}$
ПФ	$10^{-5} - 10^{-6}$
ДАЭС с МАЭС	$10^{-5} - 10^{-6}$

Электрохимические методы обладают неоспоримым достоинством – низкая цена оборудования, так же они достаточно эффективны, особенно относительно отдельных химических элементов (йода). Но эти методы малопродуктивны и при их применении зачастую необходим индивидуальный подбор условий анализа для разного рода образцов [47, 48]. Одним из наиболее чувствительных электрохимических методов анализа, имеющий достаточно низкий предел обнаружения, является метод инверсионной вольтамперометрии. Данный метод применяется на практике, с использованием современного оборудования, для анализа биообъектов [49, 50]. Однако производительность метода уступает спектрометрическим методам. Современные методики атомно-абсорбционного определения (ААС) позволяют контролировать содержание почти 70 химических элементов. Но возможности ААС ограничены, прежде всего, одноэлементным характером анализа, хотя и с достаточно высокой чувствительностью.

Существующие методики [51, 52] которые позволяют определять содержание ртути в волосах, а также других токсичных элементов в биологических объектах.

К настоящему времени исследователям стал доступен широкий спектр современных аналитических методов, позволяющих создавать новые методики исследования, подходы к установлению элементного состава живых организмов. Анализ волос на большой круг химических элементов стал одним из примеров успешного и востребованного применения не инвазивной оценки элементного статуса человека.

1.4. Особенности исследования элементного состава биологических объектов (производных эпидермиса)

Среди производных эпидермиса волосы, как объект исследования, обладают рядом преимуществ. Волосы представляют собой прочную ткань, которая не подвергается биологическим изменениям. Кератиновая наружная оболочка волоса полностью препятствует как потере внутренних компонентов, так и проникновению внутрь внешних загрязнений. Это обеспечивает постоянство химического состава. Волосы дают возможность получения информации обо всех элементах, содержащихся в организме, за достаточно продолжительный период времени, а также они содержат более высокую концентрацию микроэлементов по сравнению с другими биосубстратами. Волос состоит из большого количества цистеина, обладающего, благодаря наличию тиоловой группы, хелатирующими свойствами по отношению к элементам переходных металлов. Поэтому концентрация микроэлементов в волосах примерно в пятьдесят раз выше, чем в крови и моче [53]. Волосы, в отличие от крови или мочи, гораздо меньше зависят от систем, регулирующих гомеостаз (стремление системы воспроизводить себя, восстанавливать утраченное равновесие, преодолевать сопротивление внешней среды). Благодаря этой особенности можно получить информацию о дефиците веществ прежде, чем возникнет заболевание. Многие токсические элементы (Al, Ba, As, Cd, Pb) быстро покидают кровяное русло, перемещаясь и накапливаясь в тканях. Обнаружение накопления этих токсических элементов в волосах или ногтях может оказаться единственной возможностью установления факта интоксикации. Неинвазивность и простота обращения являются несомненным преимуществом

данного биосубстрата. Проба может быть получена без травмирования пациента, а хранение и транспортировка материала не требуют специального оборудования: волосы не портятся и сохраняются без ограничения времени. Очень перспективно использование проб волос в качестве архивного материала для исторического биомониторинга [54].

В современной практике диагностики макро- и микроэлементов в организме человека существуют методы их определения в цельной крови, моче, волосах, слюне, зубном дентине и костной ткани. Благодаря простоте отбора проб и доступности биоматериала элементный анализ волос в настоящее время стал наиболее приемлемым способом донозологического мониторинга, т.е. методом динамической оценки состояния регуляторных систем, выявления самых начальных проявлений перенапряжения как в целостном организме, так и в отдельных органах и системах. В литературе описаны исследования, в которых выявлены четкие корреляции между содержанием тяжелых металлов в волосах и других биосубстратах, таких как печень, слюна, кровь и моча, причем результаты анализа волос по содержанию тяжелых металлов уступают лишь результатам содержания их в печени [55]. Большой интерес представляет мультиэлементный анализ волос для выявления состояния обмена микроэлементов в организме, так как обмен неорганических соединений, в частности катионов металлов (макро и микроэлементов), связан с ферментативными реакциями организма. Метаболизм макро- и микроэлементов регулируется органическими компонентами. Он играет решающую роль в метаболических процессах и зависит от работоспособности гормональной и нервной систем [56, 57].

Такой анализ необходим в решении проблем, связанных с возрастанием числа онкологических, сердечно-сосудистых, нервно-психических заболеваний в определенных регионах и среди различных профессиональных, социальных и возрастных групп населения. Так же анализ волос в последние годы нашел применение как тест объект для оценки поведенческих особенностей человека [58].

1.5. Методы исследования элементного состава волос человека

В настоящее время существует большое количество методов исследования биологических объектов. Выбор метода зависит от решаемой задачи. Основные критериями являются такие параметры как точность, воспроизводимость, оперативность, уровень автоматизации эксперимента, пределы обнаружения, спектральное разрешение, возможность одновременного многоэлементного анализа. Все эти параметры диктуются современными потребностями. Ниже кратко рассмотрим основные методы исследования элементного состава волос человека.

Дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС).

Методом ДАЭС называют метод исследования элементного (качественного и количественного) состава вещества по спектру излучения атомов, где в качестве источника возбуждения используется дуговой разряд. Для качественного определения достаточно удостовериться в наличии/отсутствии их линий в спектрах проб. При количественном анализе проводят сравнение интенсивностей спектральных линий определяемых элементов с интенсивностью тех же самых линий в спектрах стандартных образцов, содержащих определяемые элементы в известных концентрациях

Для получения атомного спектра вещество испаряют в источниках света (в пламени, электрической дуге и др.). При высокой температуре происходит плавление, испарение твёрдого вещества и наблюдается свечение его паров. Свет, излучаемый возбуждёнными атомами вещества, при помощи спектрального прибора разлагается в линейчатый спектр. В основу количественного атомно эмиссионного анализа положено уравнение Больцмана для интенсивности спектральных линий (1).

Для разложения в спектр оптического излучения, возбужденного в источнике света, используются оптические спектральные приборы (МАЭС) с многоэлементными твердотельными полупроводниковыми детекторами (ТТД) в качестве регистрирующего устройства. Они служат для одновременного измерения интенсивностей во всей области спектра от 190 до 1100 нм. Многоканальный анализатор эмиссионных спектров в основе которого лежит многокристальная

сборка линеек фотодиодов (массивы фотодиодов, диодные линейки) применяются с различными источниками возбуждения излучения – дугой постоянного и переменного тока, лазером, искрой, индуктивно связанной плазмой, дуговым плазмотроном и разными спектральными приборами. Применение МАЭС в качестве системы регистрации спектров даёт возможность корректного сравнения таких характеристик спектральных приборов, как спектральный диапазон и разрешение. Известно, что ширина спектральных линий атомно-эмиссионных спектров, возбуждаемых в электрической дуге, составляет 0,001–0,002 нм, что существенно меньше пределов разрешения спектральных приборов, применяемых в АЭС. Поэтому ширина спектральных линий, зарегистрированных такими приборами, определяется их разрешением. Программа «Атом» обеспечивает оценку спектрального разрешения, характеризуемого шириной спектральной линии на полувысоте, в реальном времени. Использование спектрометров с МАЭС открывает широкие возможности количественного спектрального анализа. Среди них – широкий круг объектов анализа и определяемых элементов, низкие пределы обнаружения элементов и широкий диапазон рабочих концентраций, низкие погрешности анализа, автоматизация использования табличных данных и создание баз данных результатов. Аналитик может провести детальное изучение контура и окрестностей спектральной линии, получить максимальную информацию о спектральных [64] и не спектральных влияниях.

Достоинства метода ДАЭС с МАЭС:

- возможность одновременного количественного определения значительного числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы;
- универсальность методических приемов при анализе различных веществ;
- экспрессность анализа, сравнительная простота, доступность и относительная дешевизна аппаратуры;

– высокий уровень автоматизации ДАЭС с МАЭС позволяет включать этот метод в автоматизированные системы аналитического контроля и управления технологией производства.

Метод пламенной фотометрии.

Метод пламенной фотометрии – разновидность эмиссионного спектрального анализа. В данном методе источником возбуждения является пламя, в котором происходит термическое возбуждение атомов. Так как температура пламени не высока, данный метод применяют для определения щелочных элементов и щелочноземельных элементов.

Данный метод обладает достаточно низкими пределами обнаружения элементов: 0,01– 0,1 мг/дм³, а устойчивая плазма определяет хорошую воспроизводимость результатов измерений, при этом относительная погрешность анализа составляет 2–4 % отн.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС).

ААС – это метод количественного элементного анализа, основанный на переводе анализируемого образца в атомный пар и измерении поглощения этим паром монохроматического излучения, энергия кванта ($h\nu$) которого соответствует резонансному переходу в атомах определяемого элемента [59]. При этом атомы переходят из невозбужденного состояния на ближайший более высокий энергетический уровень (возбужденный). Атомное поглощение характеризуется экспоненциальным законом убывания интенсивности проходящего светового потока в зависимости от длины поглощающего слоя, концентрации поглощающих атомов. Эта зависимость аналогична закону Бугера-Ламберта Бера:

$$A = -lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (1)$$

Приборы для данного метода – атомно-абсорбционные спектрометры – высокоавтоматизированные устройства, обеспечивающие воспроизводимость условий измерений, автоматическую регистрацию результатов измерения и введение проб [60]. В качестве источников света в атомно-абсорбционном анализе используют источники, излучающие узкие полосы спектра. К таким источникам

относятся газоразрядные лампы, лампы с полым катодом и высокочастотные безэлектродные лампы. С одной стороны, необходимость иметь на каждый определяемый элемент свою отдельную лампу усложняет процедуру анализа, но с другой стороны, исключительно тонкие линии атомного поглощения обеспечивают высокую селективность метода.

Достоинства метода:

- Высокая избирательность определения индивидуальных элементов.
- Высокая чувствительность (низкое содержание вещества в исследуемой пробе: 10^{-1} – 10^{-4} мг/л).
- Хорошая воспроизводимость (относительное стандартное отклонение 0,01 %).
- Большая производительность (до 500 определений в час).
- Этот метод дает возможность определять до 70 элементов, для большинства определяемых элементов (около 40) возможно достижение относительно низких пределов обнаружения.

Недостатки ААС: одноэлементный характер анализа, требующий дополнительных комплектующих и расходных материалов (графитовые кюветы, источники возбуждения).

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой является современным методом определения малых (мкг/кг) и сверхмалых (нг/кг и менее) (содержаний) элементов, а также их изотопного состава в различных объектах [60]. Метод позволяет проводить определение практически всех элементов периодической системы в одной пробе. Он основан на использовании индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов и массспектрометра для их разделения и детектирования.

Объекты исследования в ИСП-МС – водные растворы. Твердые пробы переводят в раствор используя кислоты (например, азотная кислота (2–5 %) и затем анализируют. Возможен и анализ твердых образцов с применением устройства лазерного пробоотбора (лазерная абляция – испарение вещества с поверхности

твердой пробы и переноса аэрозоля потоком газа в масс-спектрометр для дальнейшего анализа) [61, 62].

В общем случае исследуемый раствор с помощью перистальтического насоса (маленький насос с набором маленьких вращающихся цилиндров) подается в распылитель, в нем потоком аргона преобразуется в аэрозоль [63], затем он попадает в распылительную камеру, в ней отсеиваются крупные капли. Далее аэрозоль через центральный канал плазменной горелки попадает в плазму, в ней под действием высокой температуры (7000–8000 К) вещества пробы диссоциируют на атомы, которые ионизируются. Затем через систему ионной оптики попадают в анализатор, где ионы фильтруются по массе и детектируются. Полученный сигнал трансформируется в зависимость интенсивности от величины m/z .

Кроме ионизации в плазме имеют место быть и другие процессы: взаимодействие ионов и атомов между собой, вторичная ионизация, рекомбинация и т.д. [70]. Эти процессы во многом зависят от состава образца и условий проведения эксперимента. Образование посторонних (мешающих) ионов (оксидов, гидридов, двухзарядных и т.д.) является основной проблемой масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, поскольку создает наложение сигналов мешающих ионов на сигналы аналитов [64].

Инфракрасная спектроскопия.

Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия) – раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в инфракрасной области, т.е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м. Основана на поглощении химическими веществами инфракрасного излучения с одновременным возбуждением колебаний молекул [65].

Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрического строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Указанные преимущества обеспечивают такие достоинства ИК и Фурьеспектроскопии как: очень высокая чувствительность и точность измерений интенсивности, особенно при многократном сканировании и

накоплении сигнала, очень высокое разрешение (до 10^{-2} см⁻¹) и высокая точность определения волновых чисел, быстроедействие, т. е. возможность быстрого исследования широкой спектральной области (время сканирования для интервала в несколько сотен см⁻¹ составляет

Рентгенофазовый анализ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) – один из современных физических, спектроскопических методов исследования вещества, относится к инструментальным методам определения элементного состава и позволяет определять валовые содержания элементов в диапазоне от В до U, безотносительно от формы их нахождения в веществе [66]. Этот метод позволяет производить не только качественный и количественный фазовый анализы сложных по составу материалов, но и определять строение кристаллической решетки индивидуальных соединений. Как метод фазового анализа он особенно полезен при исследовании твердых растворов, явлений полиморфизма, процессов распада и синтеза новых соединений. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. При падении рентгеновских лучей на кристалл происходит их дифракция: каждый атом, на который падает рентгеновский луч, становится вторичной волной [67].

Основные преимущества рентгенографического анализа заключаются в том, что исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих. С помощью рентгеновских лучей исследуется кристалл, т.е. само соединение; более того, в случае полиморфных тел рентгеновские лучи дают возможность различить отдельные модификации, свойственные данному веществу (сера ромбическая и моноклинная, кальцит или арагонит). Для проведения рентгендифракционного исследования требуется очень небольшое количество вещества, которое в процессе проведения аналитической операции не разрушается.

Растровая электронная микроскопия с применением энергодисперсионного микроанализа.

Электронная микроскопия — совокупность методов исследования с помощью электронных микроскопов микроструктур тел, их локального состава и локализованных на поверхностях или в микрообъемах тел электрических и магнитных полей. Сущность метода состоит в том, что поверхность массивного образца облучается и сканируется тонко сфокусированным (диаметром до 5–10 нм) пучком электронов — так называемым электронным зондом. Пучок электронов совершает возвратно-поступательное движение по линии или развертывается в растр — совокупность близко расположенных параллельных линий, вдоль которых пучок электронов обегает выбранный для исследования участок поверхности. Изображение строится синхронно с разверткой зонда на образце таким образом, что каждому положению пучка на поверхности образца соответствует точка (пиксел) на мониторе микроскопа [68].

Основные преимущества РЭМ: неразрушающая методика (в общем случае не происходит нарушение структуры поверхности твердого тела), относительная простота подготовки образцов для анализа (по сравнению, например, с просвечивающей микроскопией), экспрессность (малое время, необходимое от момента загрузки образца в камеру до получения изображения), а также широкий спектр анализируемых твердых тел: от металлов и полупроводников, до диэлектриков, порошкообразных и биологических объектов. РЭМ можно использовать для исследования структуры сплавов, характера распределения частиц по форме и размерам, он позволяет изучать микротопографию (шероховатость) различных поверхностей материалов изделий.

Принцип работы ЭДС заключается в следующем: пучок электронов падает на поверхность образца и взаимодействует с материалом, в результате чего возникает, в том числе, характеристическое рентгеновское излучение, которое регистрируется полупроводниковым детектором ЭДС. Система обработки сигнала затем разделяет рентгеновские фотоны по энергиям и, таким образом мы получаем полный спектр, по которому судим об элементном составе образца-мишени.

Главное преимущество элементного анализа с помощью электронных микроскопов – его высокая локальность. На сегодняшний день нет более локального метода элементного анализа. Однако, в силу рассеивания электронов пучка в образце, эффекта вторичной флуоресценции и т.п., минимальный размер анализируемой области составляет порядка 1 мкм, что на порядки больше, чем стандартное разрешение РЭМ изображения во вторичных электронах. Размер области генерации характеристического рентгена в образце (т.е. область анализа) зависит от тока пучка, от ускоряющего напряжения в нем, от материала образца (его среднего атомного номера) и его пористости. Тем не менее, локальность элементного анализа с использованием ЭДС не превышает 10 мкм, а в отдельных случаях может составлять и несколько десятков нанометров.

Основным достоинством энергодисперсионного спектрометра является высокая скорость накопления спектра, возможность количественного анализа за 1 минуту и быстрое получение карт распределения элементов по площади образца. Основным недостатком – высокий предел обнаружения большинства элементов 0,1–0,5 % масс. [69].

Лазерная искровая спектроскопия.

Метод лазерной искровой спектроскопии (ЛИС) основан на регистрации спектров излучения плазменного факела, генерируемого в результате фокусировки лазерного излучения на поверхности или в объеме исследуемого вещества.

Преимущества метода ЛИС:

- Отсутствие предварительной подготовки проб
- Малое количество исследуемого вещества
- Возможность бесконтактного исследования вещества
- Любое фазовое состояние вещества (вода, аэрозоль, твердое тело)
- Оперативность
- Высокая степень автоматизации эксперимента
- Широкий спектр детектируемых элементов
- Атомный и молекулярный анализ

Эти свойства делают ЛИС привлекательным для спектрального анализа биологических систем. Более подробное описание технической составляющей метода представлено во второй главе данной работы.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС

2.1 Техническое обеспечение для создания экспериментального стенда метода лазерной искровой спектроскопии биообразцов

Для генерации лазерной плазмы ультракороткими лазерными импульсами в работе использовался лазерный комплекс Spitfire Pro 40F фирмы Spectra Physics, США. Основными составляющими данного фемтосекундного титан-сапфирового лазерного комплекса являются генератор ультракоротких импульсов (УКИ) Tsunami с лазером накачки Millenia Pro и регенеративный усилитель Spitfire 40F-1k-LP с лазером накачки Empower.

Рассмотрим более детально состав и принцип действия фемтосекундного лазерного комплекса. Лазер накачки Millenia Pro относится к твердотельным неодимовым лазерам с диодной накачкой и внутререзонаторным удвоением частоты, который генерирует непрерывное лазерное излучение на длине волны 532 нм с нулевой модой резонатора TEM_{00} . Применяется такой лазер для накачки генератора фемтосекундных импульсов Tsunami, являющегося перестраиваемым титан-сапфировым фемтосекундным твердотельным лазером с активной синхронизацией мод. Электронное основное состояние иона Ti^{3+} разделяется на пару колебательно-уширенных уровней, как показано на рисунке 2.1.

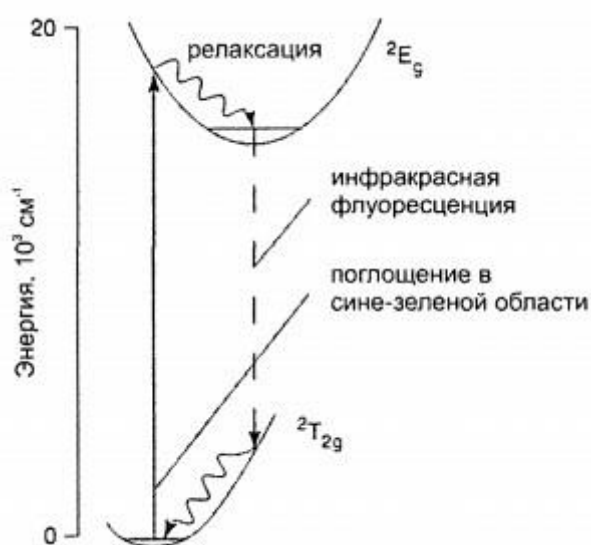


Рисунок 2.1 - Схема уровней поглощения и эмиссии титан – сапфира.

В кристалле титан-сапфира происходит поглощение излучения от лазера Millennia Pro, излучательные переходы происходят от нижних колебательных уровней возбужденного состояния до верхних колебательных уровней основного состояния, приводят к испусканию излучения в ИК диапазоне. Спектры излучения и поглощения титан-сапфира показаны на рисунке 2.2. из которого видно, что генерация излучения возможна только при длине волны больше 670 нм, т.к. в области 600-670 нм полоса поглощения перекрывает полосу излучения. Схема генератора фемтосекундных импульсов Tsunami показана на рисунке 2.3.

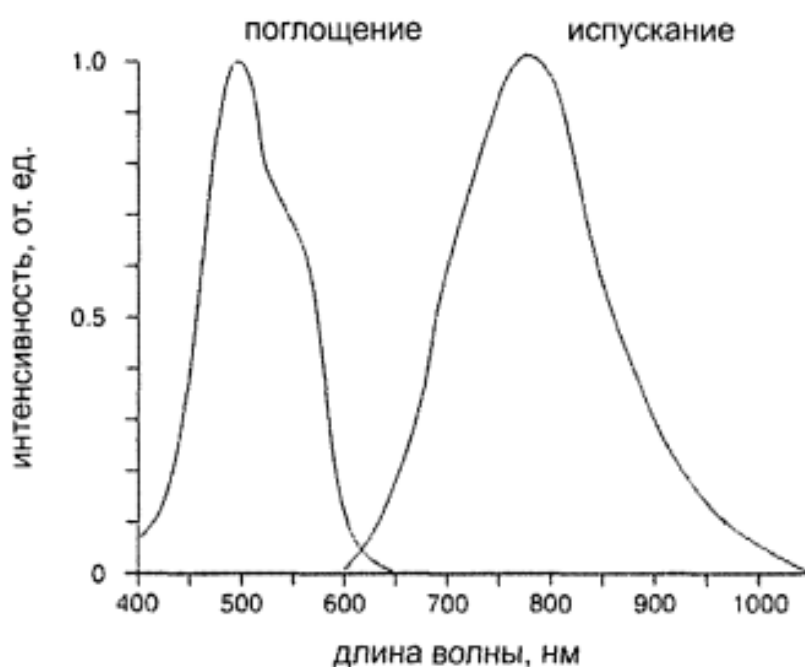


Рисунок 2.2 - Распределение интенсивности линий поглощения и испускания титан-сапфирового лазера.

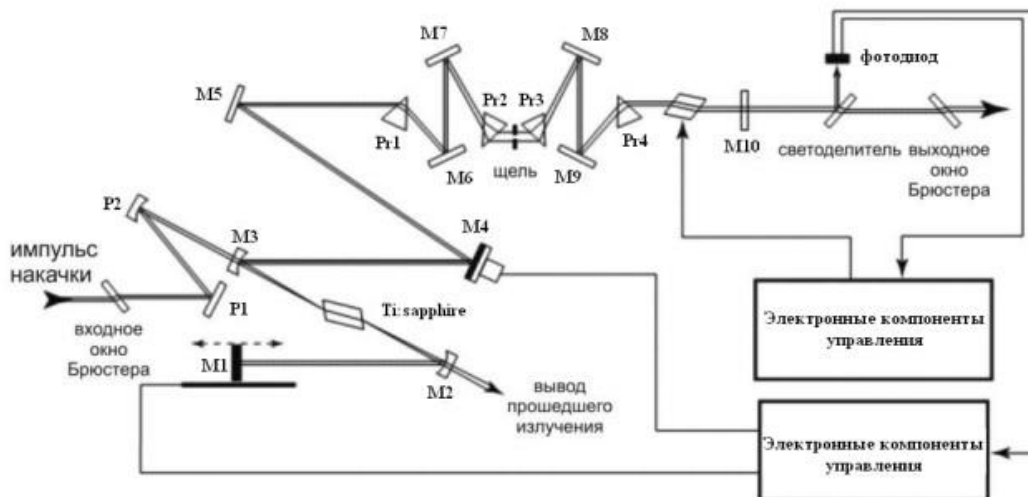


Рисунок 2.3 - Принципиальная оптическая схема титан-сапфирового лазера Tsunami (Spectra-Physics), где M1 – глухое зеркало резонатора, M2 и M3 – вогнутые зеркала (просветленные для излучения накачки на длине волны 532 нм), M4 – зеркало на пьезоэлектрическом трансляторе, M5-M9 – диэлектрические зеркала, M10 – полупрозрачное выходное зеркало, Pr1-Pr4 – призмы, P1 и P2 – зеркала для ввода излучения накачки от лазера Millennia

Диапазон перестройки длин волн в Tsunami находится в ИК области от 690 до 1080 нм, длительность импульса < 40 фс. Центральная длина волны 800 нм, ширина спектра лазерного излучения по полувысоте 55 нм, средняя мощность ~420 мВт при частоте импульсов ~80 МГц. Генерация осуществляется на моде TEM₀₀ с вертикальной поляризацией лазерного излучения.

Далее, лазерное излучение от Tsunami направляется в регенеративный усилитель фемтосекундных импульсов Spitfire 40F-1k-LP, на рисунке 2.4 приведена схема, в качестве активной среды в котором также выступает кристалл титан-сапфира. Накачка активной среды усилителя осуществляется твердотельным импульсным лазером Empower с активной средой на кристалле Nd: YLF и внутррезонаторным удвоением частоты (рабочая длина волны составляет 527 нм, длительность импульса ~100 нс, частота повторения импульсов 1 кГц, средняя мощность ~10 Вт).

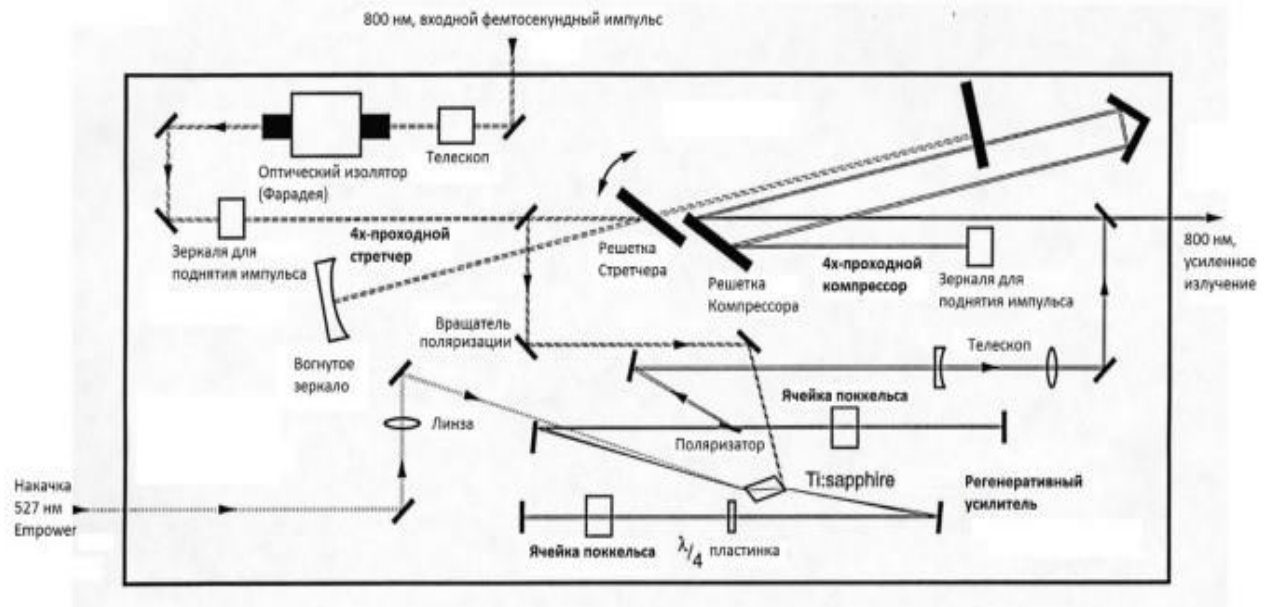


Рисунок 2.4 - Принципиальная схема регенеративного усилителя Spitfire 40F-1k-L

Соотношение неопределенностей между шириной и длительностью лазерного импульса говорит о том, что лазерный импульс бесконечно малой длительности будет иметь бесконечно большую ширину, и наоборот. Для гауссова лазерного импульса это соотношение выглядит следующим образом:

$$dv \cdot d\tau > 0.441 \quad (2)$$

где dv - ширина лазерного импульса, $d\tau$ - длительность лазерного импульса. К примеру, на длине волны $\lambda = 800$ нм, при длительности лазерного импульса 100 фс, ширина лазерного импульса составит > 9 нм.

Когда интенсивный лазерный луч проходит через кристалл, он самофокусируется за счет нелинейно-оптических процессов и еще больше усиливается. Это может привести к необратимому разрушению материала, поэтому пиковую мощность при самофокусировке необходимо ограничить величиной менее 10 ГВт/см. Усиление чирпированных импульсов позволяет сохранить плотность мощности без разрушения кристалла. Основной принцип усиления аналогичен усилению высокочастотных сигналов, а именно: для предотвращения необратимого разрушения активной среды усилителя предварительно с помощью системы дифракционных решеток производилось дополнительное чирпирование

ультракороткого исходного импульса, в результате чего достигалось уширение его длительности и снижение пиковой мощности. Далее излучение усиливалось в регенеративном усилителе и затем производилось сжатие усиленного импульса с помощью системы дифракционных решеток до своей первоначальной длительности. Схематически процесс усиления представлен на рисунке 2.5

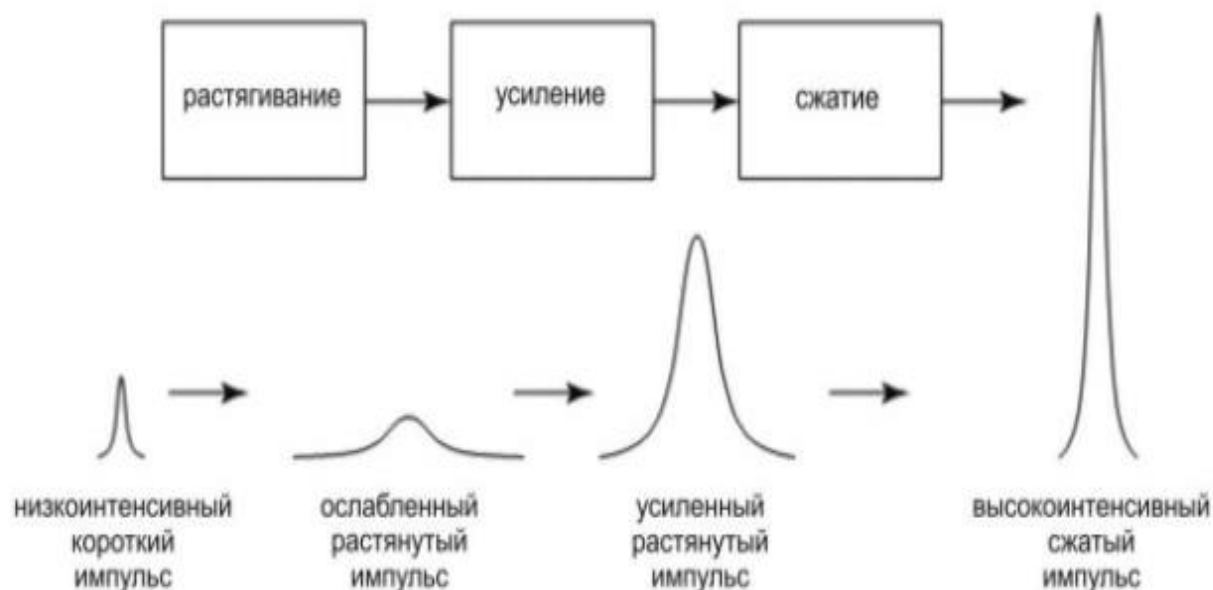


Рисунок 2.5 - Схематический принцип усиления фемтосекундных импульсов в усилителе Spitfire Pro 40F

На рисунке 2.6 упрощенно показан принцип работы «растяжителя» - стретчера лазерных импульсов за счет того, что более длинноволновые компоненты спектра имеют оптический путь короче, чем коротковолновые и раньше выходят из компрессора.

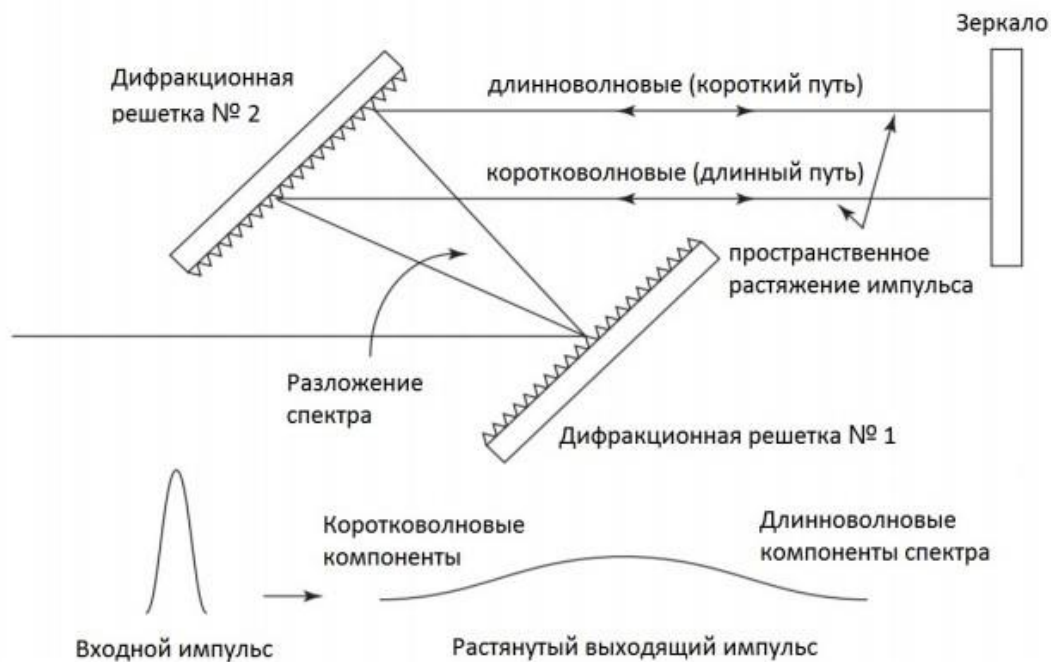


Рисунок 2.6 - Растяжение лазерного импульса при положительной дисперсии групповых скоростей

Для получения эмиссионных спектров с высоким временным разрешением использовался спектрометр, в состав которой входил спектрограф SpectraPro 2500i (Acton Princeton Instruments, США) с набором дифракционных решеток на турелях: 2400, 1200, 600, 300, 150 штрих/мм, сопряженный с ICCD камерой PicoStar HR (LaVision, Германия). Спектрограф SpectraPro 2500i спроектирован по модифицированной схеме Черни Тернера с двумя входными щелями и сменной тройной турелью для установки дифракционных решеток. Управление осуществляется по интерфейсу RS-232 или USB. Стандартный диапазон сканирования длин волн от 0 до 1400 нм, средний шаг сканирования 0,0025 нм, ширина щели варьируется от 10 мкм до 2 мм. Общая схема спектрографа показана на рисунке 2.7.

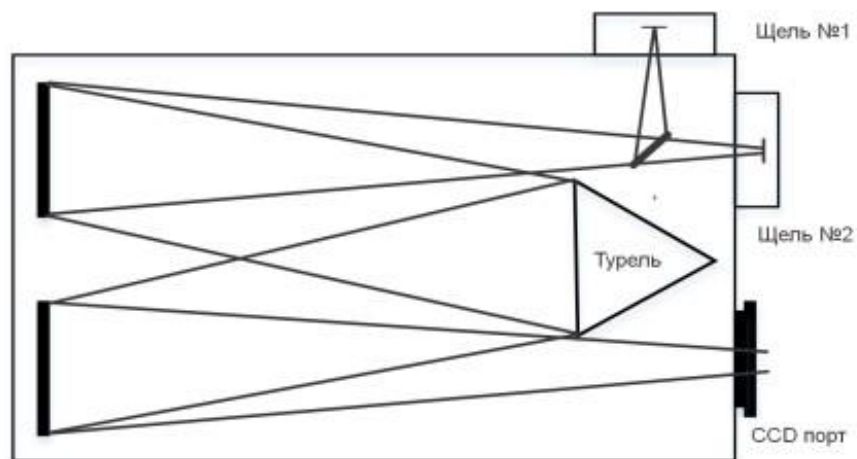


Рисунок 2.7 - Оптическая схема спектрографа SpectraPro 2500i

Функциональное исполнение спектрографа SpectraPro 2500i позволяет осуществить одновременную установку различных детекторов. В качестве детектора использовалась ICCD камера, состоящая из микроканального электронно-оптического преобразователя (ЭОП) PicoStar HR (LaVision, Германия) сопряжённой ПЗС камерой (ПЗС - прибор с зарядовой связью) Imager QE (LaVision, Германия). Сочетание ЭОП и ПЗС камеры позволяет осуществить съёмку сверхбыстрых процессов и увеличить чувствительность в условиях низкой освещённости.

Управление ICCD PicoStar HR и спектрографом осуществляется дистанционно по RS-232 с помощью программного обеспечения «DaVis». Компьютерные интерфейсы позволяют дистанционно работать со встроенным контроллером и выбирать длину волны сканирования, скорость сканирования, решётку, ширину щели и т. д.

2.2 Разработка схемы и выбора оптимальных компонентов для создания экспериментального стенда для лазерной искровой спектроскопии конденсированных сред и биоматериалов.

Различие в поведении наносекундной и фемтосекундной плазмы и изменение термодинамических и спектрально-временных характеристик приводит к необходимости подбора оптимальных условий эксперимента [70-74]. Такой подход

1, 3 - лазеры накачки Millenia Pro и Empower соответственно; 2 - фемтосекундный Ti:sapphire лазер Tsunami, 4 - Ti:sapphire усилитель Spitfire Pro 40F; 5 – полуволновая пластинка в поворотной держалке, 6 – кристалл ВВО на откидной поворотной держалке, 7 - система поворотных диэлектрических зеркал для основной и второй гармоники лазера, 8 – фокусирующая оптика, 9 – образец, 10, 11 – система удержания и позиционирования образца, 12 – собирающая оптика, 13 - спектрограф SpectraPro 2500i (Princeton Instruments), 14 - ICCD камера с усилителем яркости PicoStar HR (LaVision), 15 – спектрометр Maya 2000 Pro либо HR4000, 16 – ПЗС камера Видеоскан 285, 17 – аспиратор, 18 – автокоррелятор, 19 - – диэлектрический светоделитель с коэффициентом отражения 3% на откидной держалке; 20 – персональный компьютер

Рассмотрим более детально рисунок 2.8. Лазерное излучение из лазера накачки (1) поступает в генератор фемтосекундных импульсов (2), затем направляется в регенеративный усилитель фемтосекундных импульсов (4), накачка которого осуществляется лазером накачки (3). Данный лазерный комплекс обеспечивает генерацию импульсов длительностью от сотен пикосекунд до 40 фс на центральной длине волны 800 нм (ширина спектра по полувысоте - 55 нм при длительности импульса 40 фс) с энергией в одиночном импульсе 1 мДж, частотой повторения импульсов до 1 кГц, средняя мощность до 1 Вт. Для генерации второй гармоники использовалась полуволновая пластинка (5) и кристалл ВВО толщиной 300 мкм (6), установленные на откидной держалке. Энергия в одиночном импульсе на центральной длине волны лазерного излучения 400 нм варьировалась от 0,3 мДж поворотом кристалла ВВО. Далее лазерное излучение по системе двухчастотных зеркал (7) UFM10R (Thorlabs), обеспечивающих отражение излучения на двух гармониках титан-сапфирового лазера направляется на фокусирующую линзу (8). На начальном этапе работ была выбрана линза с фокусным расстоянием 50,2 мм KPX082AR.16 (Newport), однако установка позволяет легко установить как более длиннофокусную, так и короткофокусную оптику. Далее лазерное излучение фокусируется на исследуемый образец (9). На данном этапе работ исследуемые образцы производных эпидермиса (волосы

человека) устанавливались на специальную созданную держалку (используется две вариации), установленную на трехосный позиционер PT3/M (Thorlabs) (10). Перемещение образца относительно положения плазменного факела для анализа в режиме сканирования по длине волс осуществлялось линейным нанопозиционирующим устройством NST150 (Thorlabs) (11).

Излучение лазерной плазмы, генерируемой на поверхности исследуемого образца с помощью собирающей линзы (12), направлялось на входную щель автоматизированного спектрографа SpectraPro2500i (13) (Princeton Instruments, США), сопряженного с ICCD камерой PicoStar HR (LaVision, Германия) (14). Исследование временной эволюции спектральных линий осуществлялось с помощью платы пикосекундных задержек DEL350, входящей в состав ICCD камеры (14). В камере предусмотрены режимы измерений двух типов – фиксированные (LDC, HDC) – с временем экспозиции от 100 пс до 3 нс, и задаваемые внешним генератором импульсов DEL-350 (Becker & Hickl) (от пикосекундных до микросекундных длительностей), при этом максимальная частота повторений составляла 110 МГц. ЭОП сопряжен объективом с 12 битной ПЗС камерой - Imager QE с разрешением 1376*1040 пикселей, размер пикселя 6.45 мкм x 6.45 мкм. Управление ICCD PicoStar HR и спектрографом осуществляется дистанционно по RS-232 с помощью программного обеспечения «DaVis».

В качестве дополнительного спектрометра, обеспечивающего одновременную регистрацию спектров в спектральном диапазоне 200-800 нм использовался малогабаритный спектрометр Maya 2000 Pro либо HR4000 (Ocean Optics, США), имеющие оптоволоконный ввод излучения (15). Данные спектрометры выступают в качестве относительно недорогого компактного устройства для получения оперативных спектральных данных во всем исследуемом спектральном диапазоне, но с более низким спектральным разрешением, при этом Maya 2000 Pro обеспечивает наилучшую чувствительность, а HR 4000 более высокое спектральное разрешение.

Контроль положения образца относительно фокуса линзы в процессе анализа в режиме реального времени осуществлялся при помощи ПЗС камеры Видеоскан

285 (ООО "ВИДЕОСКАН", Россия) (16) с набором макрообъективов. На рисунке 2.9 представлено изображение исследуемого образца с ПЗС камеры (16), регистрируемое в процессе анализа. На рисунке 2.4 представлена фотография системы удержания и позиционирования образца и системы визуализации.



Рисунок 2.9 - Изображение исследуемого образца с ПЗС камеры в процессе анализа

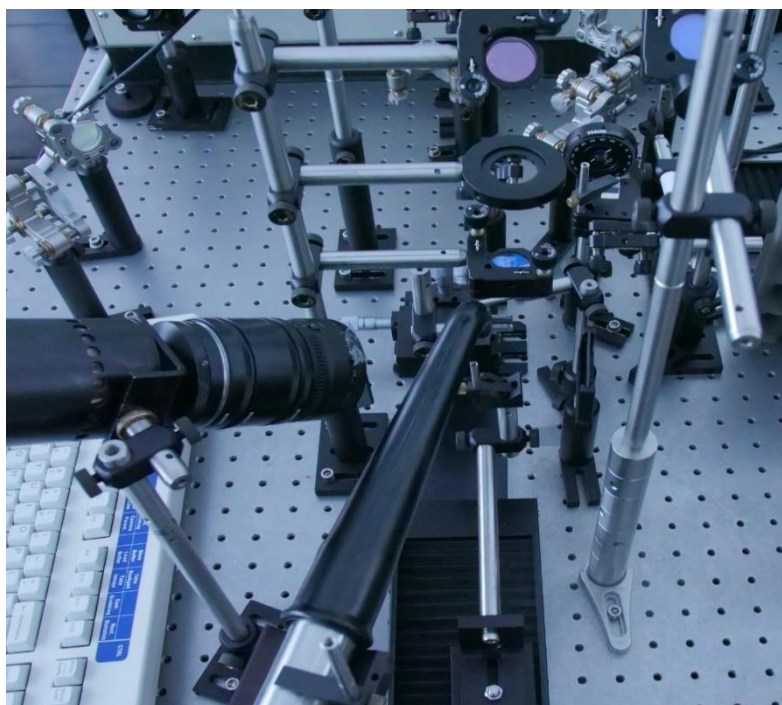


Рисунок 2.10 - Фотография системы удержания и позиционирования образца и системы визуализации

Для удаления продуктов лазерной абляции образца в процессе анализа использовался воздушный аспиратор (17). Варьирование длительности лазерных импульсов от 40 фс до единиц пикосекунд осуществлялось на основной длине волны титан-сапфирового лазера (4) с помощью компрессора регенеративного усилителя путем изменения положения линейного позиционера. Для контроля длительности лазерного излучения использовался автокоррелятор (18) PSCOUT PL-SP-LF (Spectra Physics, США) на вход которого направлялась часть лазерного излучения с помощью диэлектрического светоделителя с коэффициентом отражения 3%, установленного на откидной держалке (19). Изменение энергии лазерных импульсов осуществлялось как изменением мощности накачки регенеративного усилителя (3) (изменением тока лазера накачки Empower), так и поворотом полуволновой пластинки, после которой устанавливалось зеркало с преимущественным отражением только на s-поляризации. Мощность лазерного излучения измерялась с помощью калиброванного измерителя мощности SOLO2 (Gentec, Канада). Плотность мощности на исследуемом образце варьировалась изменением энергии импульса (при фиксированной длительности), и изменением его длительности при фиксированной энергии с помощью параметров чирпирования импульса. Для селективного увеличения интенсивности спектральных линий осуществлена возможность использовать как одноимпульсный режим возбуждения на длине волны 800 нм либо 400 нм, так и двухимпульсный режим - одновременно на длинах волн 400 и 800 нм. Управление экспериментальным стендом осуществлялось с помощью персонального компьютера (20).

2.2.2 Экспериментальный лазерно-искровой спектрометр с использованием импульсов короткой длительности.

Для исследования возможностей анализа элементного состава волос человека, в том числе по их длине методом лазерной искровой спектроскопии создан экспериментальный стенд, схема которого представлена на рисунке 2.11.

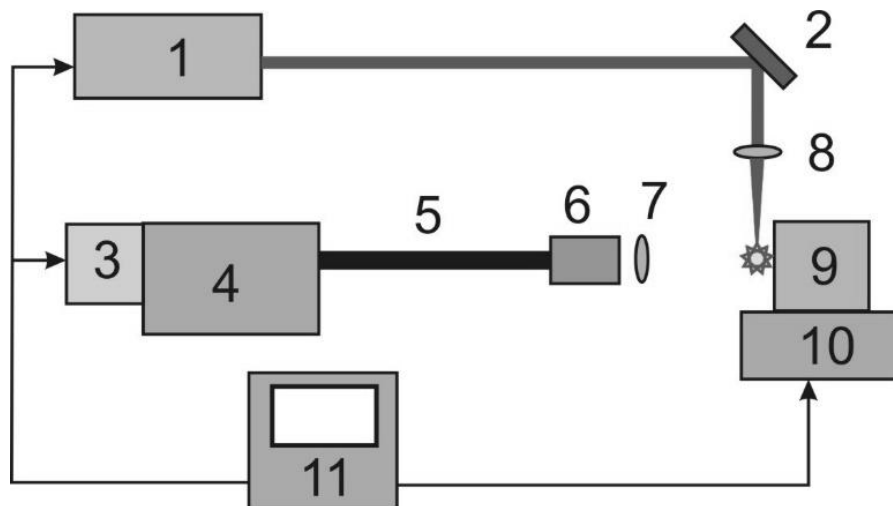


Рисунок 2.11 Схема экспериментального стенда. 1 – лазер, 2 – поворотное зеркало, 3 - ПЗС камера, 4 – спектрограф, 5 – световод, 6 – коллиматор световода, 7 – собирающая линза, 8 – фокусирующая линза, 9 – блок подачи образца (смотри рис. 2), 10 – поворотная подвижка на двух-координатном столике, 11 – компьютер.

В качестве источника лазерного излучения (рис.2.11 поз.1) использован малогабаритный Nd:YAG лазер VIRON (Quantel, Франция) – максимальная энергия в импульсе 50 мДж, длительность 9 нс, частота повторения 10 Гц. Его излучение фокусировалось на образец линзой (8) на расстоянии 0.5 мм от выходного отверстия блока подачи образца (9). В эксперименте использованы три линзы с фокусными расстояниями 50, 100 и 150 мм. Все они устанавливались в соответствующих позициях по высоте над образцом на откидных держалках.

Для регистрации излучения плазмы использовался спектрограф (4) SpectraPro2500i (Princeton Instruments, США), решетка 1200 штр/мм, сопряженный с ПЗС камерой (3) HS 101H (SOL Inst., Белоруссия). Излучение плазмы собиралось кварцевой линзой (7) LA4380 (Thorlabs, США) с фокусным расстоянием 100 мм, установленной соосно с исследуемым образцом (рис. 2.11, поз. 1), на расстояние от него меньше фокусного, так чтобы весь плазменный факел (диаметр ≈ 1 мм) был в поле зрения приемной системы. Далее излучение передавалось в коллиматор (6) CVH100-COL (Thorlabs, США) с апертурой 10 мм и по световоду (5) P600-2-SR

(Ocean Optics, США) со световым диаметром 0.6 мм поступало на входную щель спектрографа (4).

Исследуемые образцы волос подавались в область фокусировки лазерного излучения с помощью разработанного блока подачи образца (рисунок 2.12), который состоит из подающих резиновых роликов диаметров 20 мм и направляющих - фильер и диафрагмы. Входная диафрагма имеет отверстие 2 мм, выходная фильера – 0.15 мм. Ведущий ролик закреплен на поворотную держалку NR360SM (Thorlabs, США), ведомый на подвижном рычаге. При установке образца ведомый валик отводится в сторону, а при работе поджимается к ведущему. Управление установкой осуществлялось при помощи персонального компьютера (11).

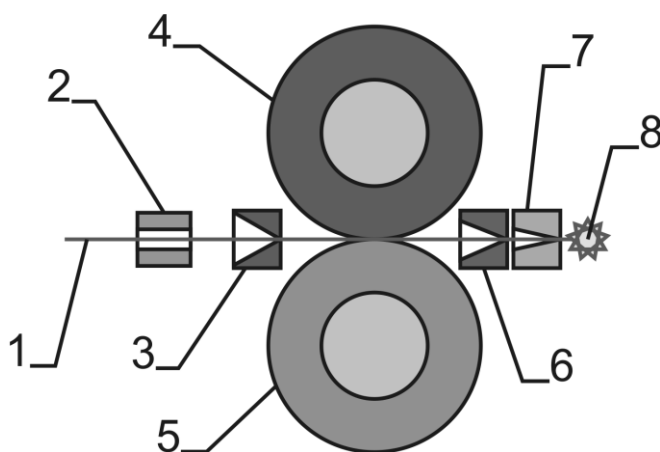


Рисунок 2.12 Схема блока подачи образца. 1 – исследуемый образец (волос), 2 – диафрагма (отверстие 2 мм), 3 – фильера (отверстие 0.5 мм, угол при вершине конуса 60°), 4 – ведомый ролик (прижимной), 5 – ведущий ролик, 6 - фильера (отверстие 0.5 мм, угол при вершине конуса 45°), 7 - фильера (отверстие 0.15 мм, угол при вершине конуса 30°), 8 – лазерно-индуцированная плазма.

В проведенных экспериментах каждое измерение усреднялось по пяти спектрам с экспозицией 1 с при частоте лазера 10 Гц. Минимальная скорость подачи образца, при которой образовывался устойчивый яркий плазменный факел

составляла 0.035 мм/с при частоте лазера 10 Гц. При данных условиях эксперимента, скорость подачи образца, учитывая, что скорость роста волос порядка 10 мм в месяц, позволяет контролировать изменение их макросостава с разрешением не хуже, чем в сутки. Измерения проводились с изменением энергии в импульсе на порядок от 5 до 50 мДж при разных условиях фокусировки – с линзами 50, 100 и 150 мм - LA4148-YAG, LA4148-YAG, LA4874-YAG (Thorlabs, США) соответственно. Каждый образец волоса протирался ватным тампоном, смоченным в 70% растворе этанола, луковица срезалась. Расчеты интенсивностей и стандартных отклонений интенсивностей спектральных линий и сплошного спектра выполнялись в пакете программ Origin.

ГЛАВА III. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ КОРОТКОЙ И УЛЬТРАКОРОТКОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРНОГО ПРОБОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОС ЧЕЛОВЕКА

3.1 Определение круга химических элементов, детектируемых методом лазерной искровой спектроскопии с использованием лазерных импульсов ультракороткой длительности с применением техники временной селекции сигнала и без неё при анализе одиночного волоса человека

Исследования биообразцов без предварительной подготовки пробы проводились методом лазерной искровой спектроскопии с использованием лазерных импульсов ультракороткой длительности на экспериментальном стенде, описанном в разделе 2.2.1 данной работы.

На рисунке 3.1.1 представлены спектры излучения плазмы на поверхности волос человека, генерируемые при фокусировке линзой с фокусным расстоянием 50,2 мм лазерного излучения с длительностью импульсов 40 фс, энергией 480 мкДж на длине волны 800 нм. Данные спектры регистрировались спектрометром Maya2000 Pro с начала действия лазерного импульса на образец и до полного его прожига, при этом регистрировалось излучение без временной селекции сигнала. Время экспозиции спектрометра составляло 1 секунду при частоте генерации лазерных импульсов 1 кГц. Необходимо отметить, что спектральный диапазон измерений данного спектрометра 200–1100 нм, однако, чтобы исключить попадание лазерного излучения на детектор на первом этапе измерений использовался светофильтр FSQ-BG39 (Newport), который обеспечил спектральный диапазон измерений 300–650 нм. На рисунке 3.1.1 можно идентифицировать относительно узкие интенсивные атомарные эмиссионные линии и более широкие линии, характерные для молекулярных спектров. Также на рисунке 3.1.1 наблюдается достаточно интенсивная подложка сплошного спектра плазмы, так как данные спектры зарегистрированы без техники временной селекции сигнала. На рисунке

3.1.1 возможно выделить относительно интенсивные спектральные линии химических элементов, однако спектральное разрешение данного спектрометра более одного нм, что не позволяет выделить близко лежащие линии различных химических элементов.

На рисунке 3.1.2 представлены интенсивности эмиссионных линий кальция (393 нм, 396 нм и 422 нм) и натрия (588 нм), в зависимости от номера зарегистрированного спектра. По сути, на рисунке 3.1.2 представлено распределение данных элементов по глубине волоса. Из данного рисунка видно, что при анализе образца мужского волоса концентрации натрия на краях волоса имеют максимумы и уменьшаются к центру. Так же необходимо отметить, что при использовании детектора с одновременным широким спектром регистрации сигнала регистрируются, прежде всего, легковозбуждаемые эмиссионные линии с максимальными концентрациями химических элементов в образце, таких как натрий и др.

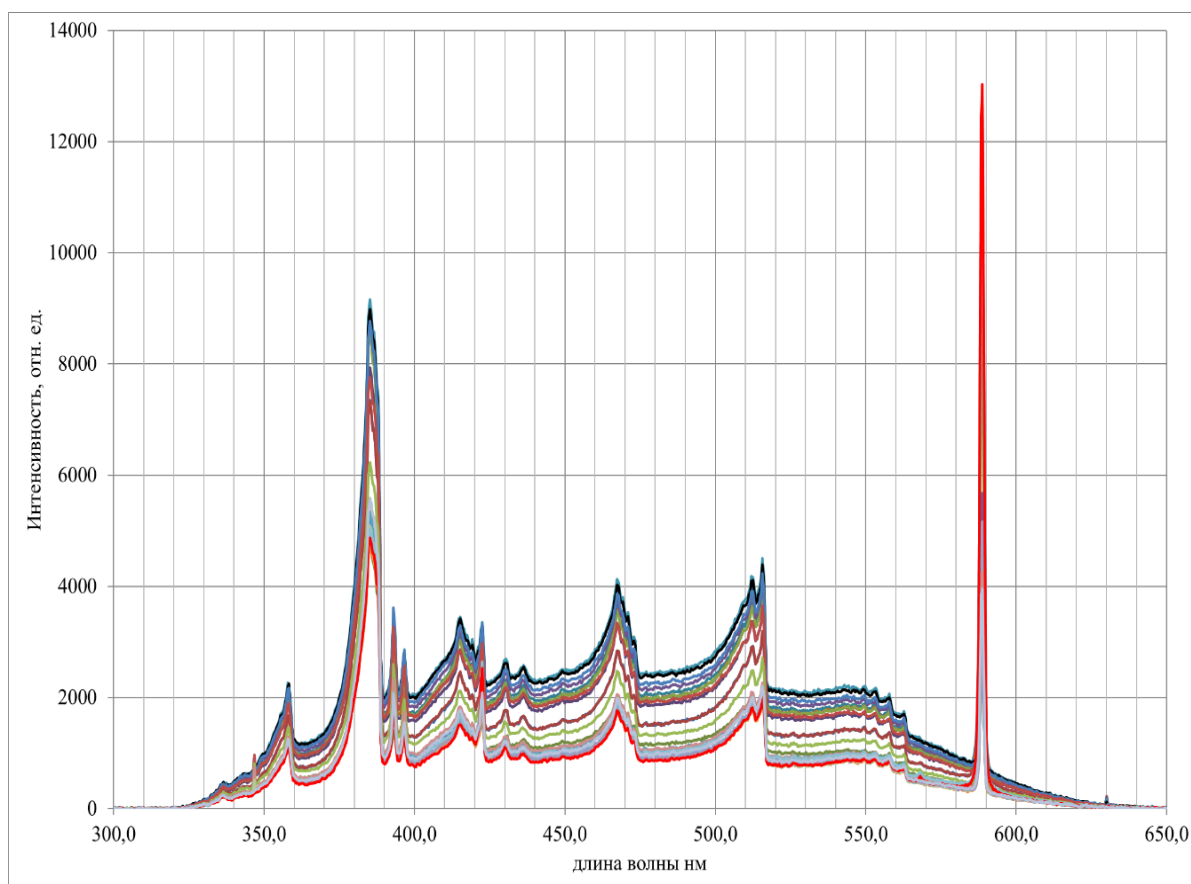


Рисунок 3.1.1 Спектр лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос, спектральный диапазон 300–650 нм

При этом динамического диапазона регистрации детектора недостаточно для регистрации низкоинтенсивных эмиссионных линий. Для решения данной проблемы можно использовать узкополосные оптические светофильтры с высоким коэффициентом поглощения на длинах волн, отличных от полосы пропускания в требуемом спектральном диапазоне, либо выбирать детектор с меньшим спектральным диапазоном, или комбинацию детекторов с различными спектральными диапазонами. Другой вариант, используемый нами в данной работе, заключается в сочетании спектрографа с высоким спектральным разрешением, обеспечивающем сканирование всего спектрального диапазона и ICCD камеры.

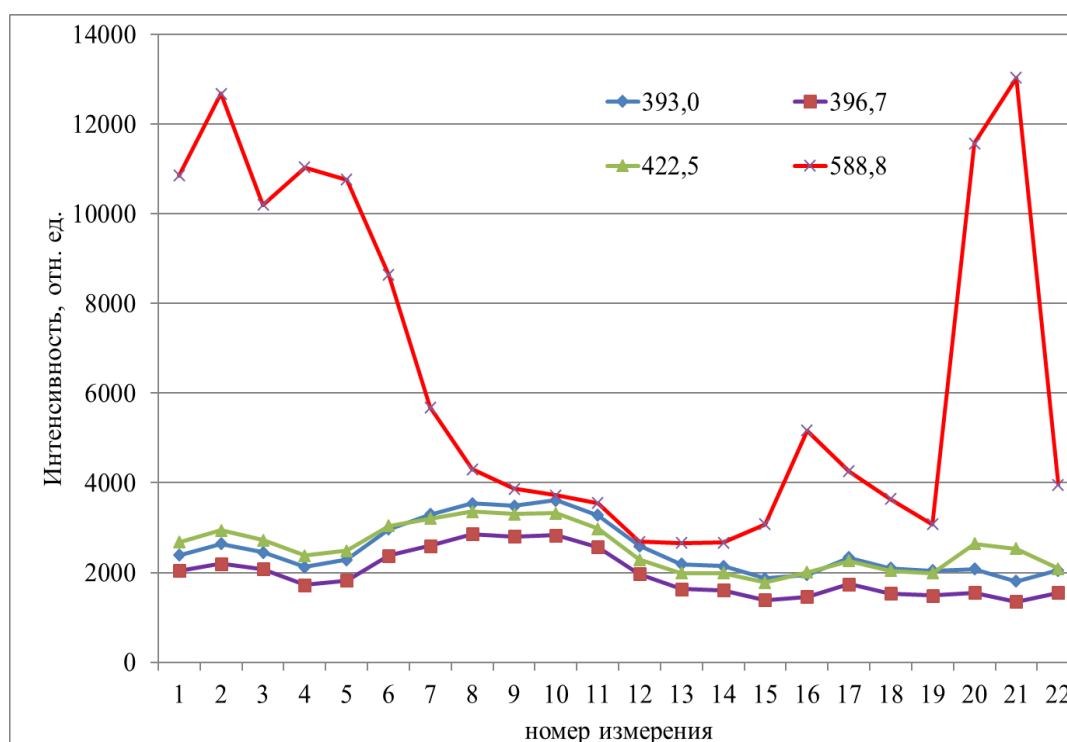


Рисунок 3.1.2 Зависимость интенсивности эмиссионных линий на длинах волн 393,0 нм, 396,7 нм, 422,5 нм, 588,8 нм от номера зарегистрированного измерения

На рисунках 3.1.3–3.1.9 представлены спектры лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос человека при фокусировке импульсов длительностью 40 фс, энергией 480 мкДж на длине волны 800 нм линзой с фокусным расстоянием 50,2 мм. Данные спектры были полученные на спектрометре Spectra Pro 2500i и ICCD камере, использовалась дифракционная решетка 600 штрих/мм, ширина щели спектрометра 30 мкм. Время экспозиции для одиночного

импульса составляло $t_g=100$ нс и накопление 6 с при частоте повторения импульсов 1 кГц, таким образом, данные спектры были зарегистрированы по 6000 лазерных импульсов. Задержка регистрации относительно лазерного импульса $t_d = 10$ нс.

Из рисунков 3.1.3–3.1.9 видно, что данная конфигурация системы регистрации позволяет получить высокое спектральное разрешение, которое полностью обеспечивает идентификацию регистрируемых спектральных линий. Использование временного стробирования позволяет значительно снизить регистрацию фонового излучения плазмы, что очень хорошо заметно в сравнении с рисунком 3.1.1.

На врезках на рисунках 3.1.3–3.1.9 показаны увеличенные участки с эмиссионными линиями химических элементов с нанесенными на кривые точками зарегистрированных данных измерений. Из недостатков данной системы регистрации следует отметить необходимость регистрации спектров в режиме сканирования, чтобы зарегистрировать сигнал свечения плазмы в спектральном диапазоне 185-780 нм. Это увеличивает время регистрации всего спектрального диапазона и требует большего объема исследуемого материала образца для проведения анализа.

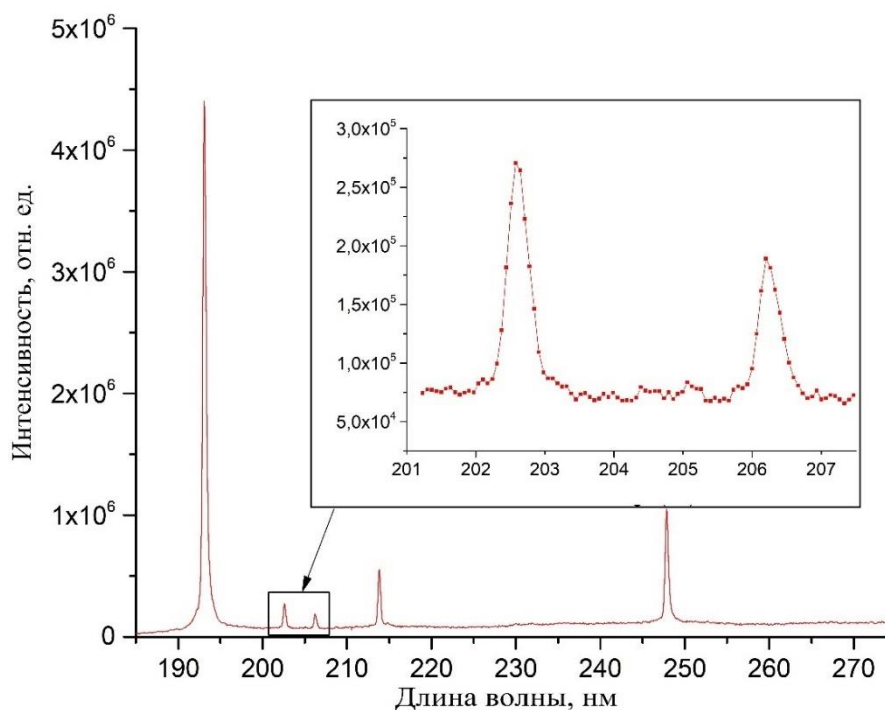


Рисунок 3.1.3 Спектр лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос, спектральный диапазон 185 – 275 нм волос (Zn – 202.57 нм, 206.22 нм, 213.85 нм; C – 193.09 нм, 247.86 нм)

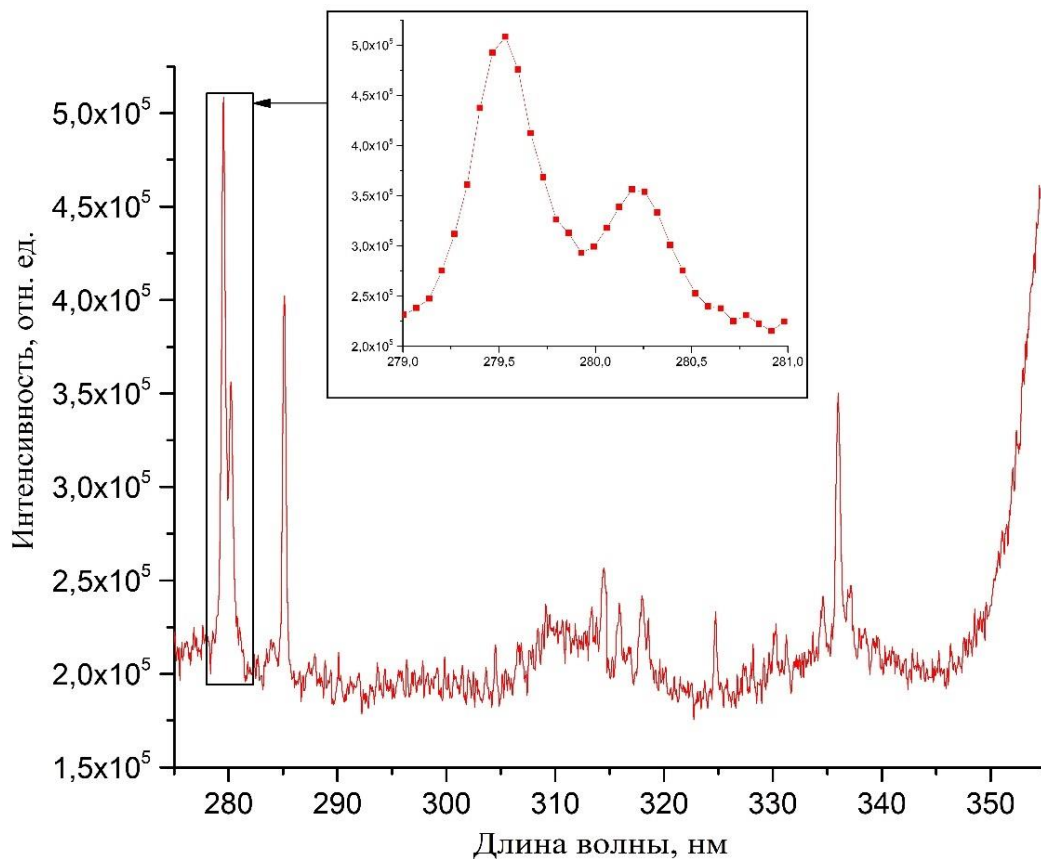


Рисунок 3.1.4 Спектр лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос, спектральный диапазон 275 – 355 нм (Mg – 279.54 нм, 280.3 нм, 285.24 нм; Ca – 315.92 нм, 317.94 нм, 336.24 нм)

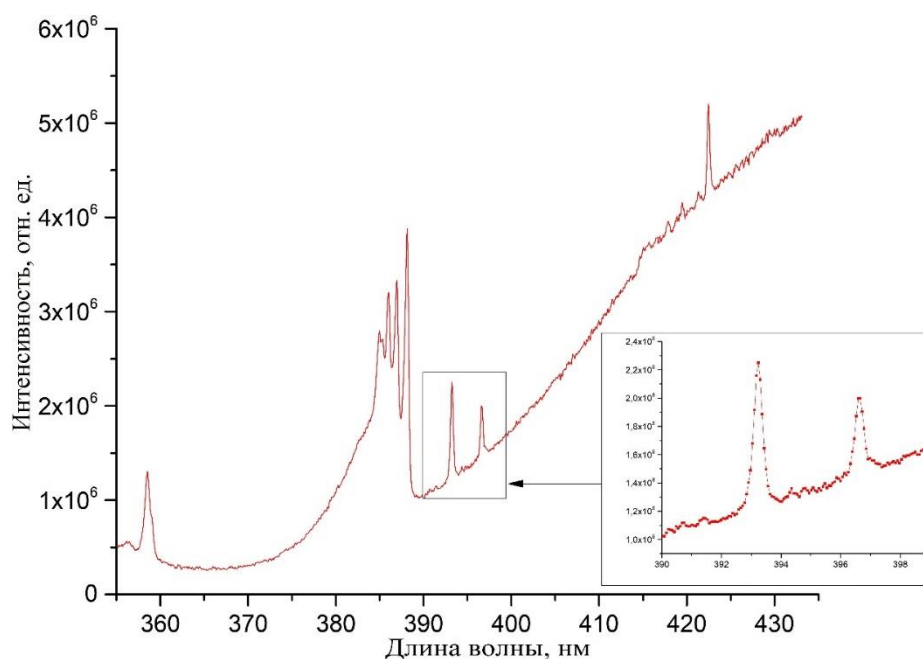


Рисунок 3.1.5 Спектр лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос, спектральный диапазон 355 – 435 нм (Ca II – 393.34 нм, 396.84 нм)

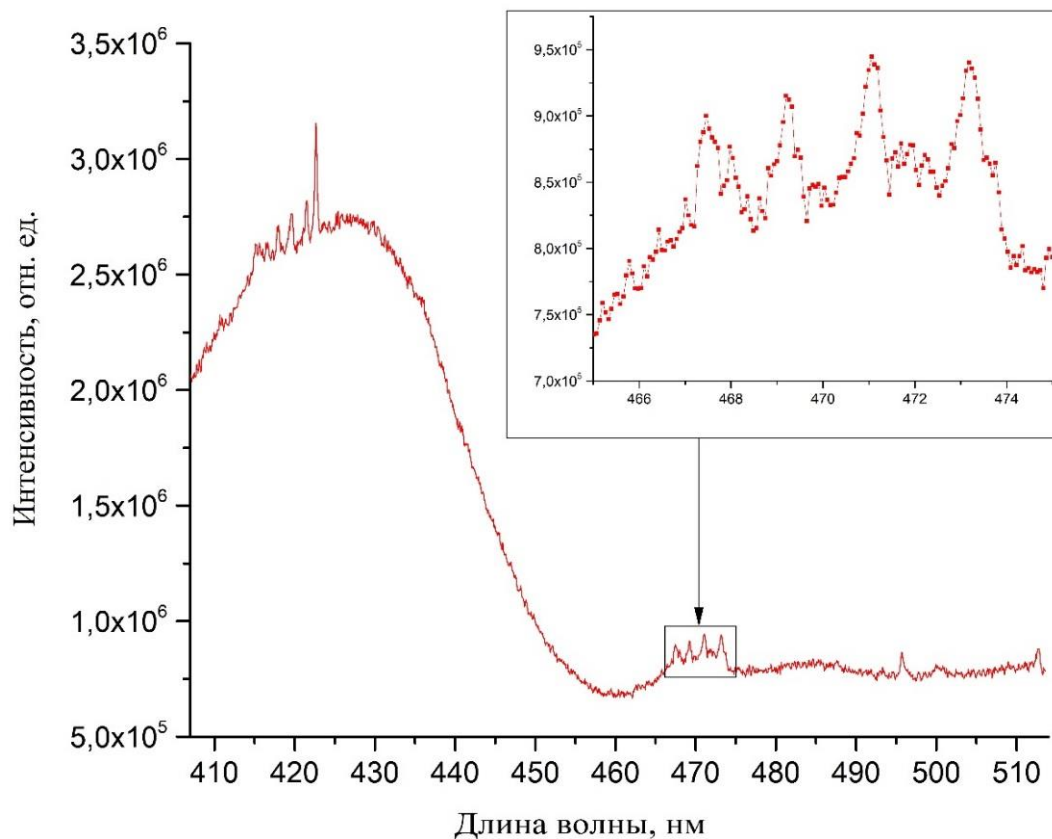


Рисунок 3.1.6 Спектр лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос, спектральный диапазон 410 – 515 нм (Ca – 422.67 нм)

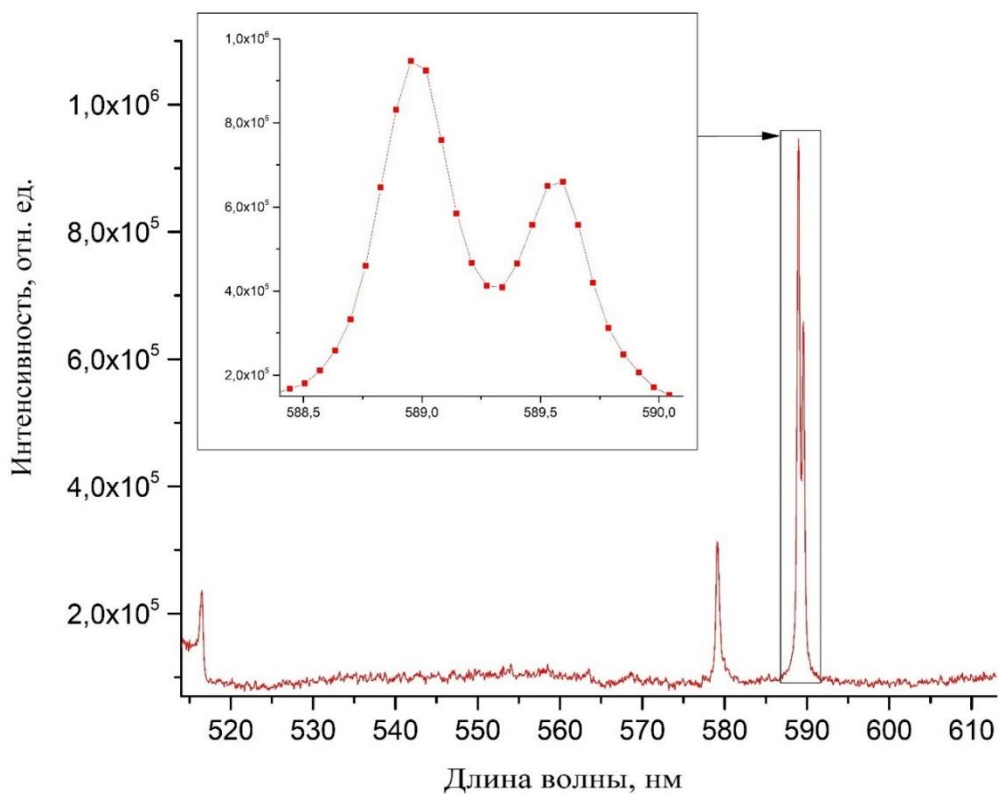


Рисунок 3.1.7 Спектр лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос, спектральный диапазон 515 – 615 нм (Na 588.99 нм, 589.59 нм)

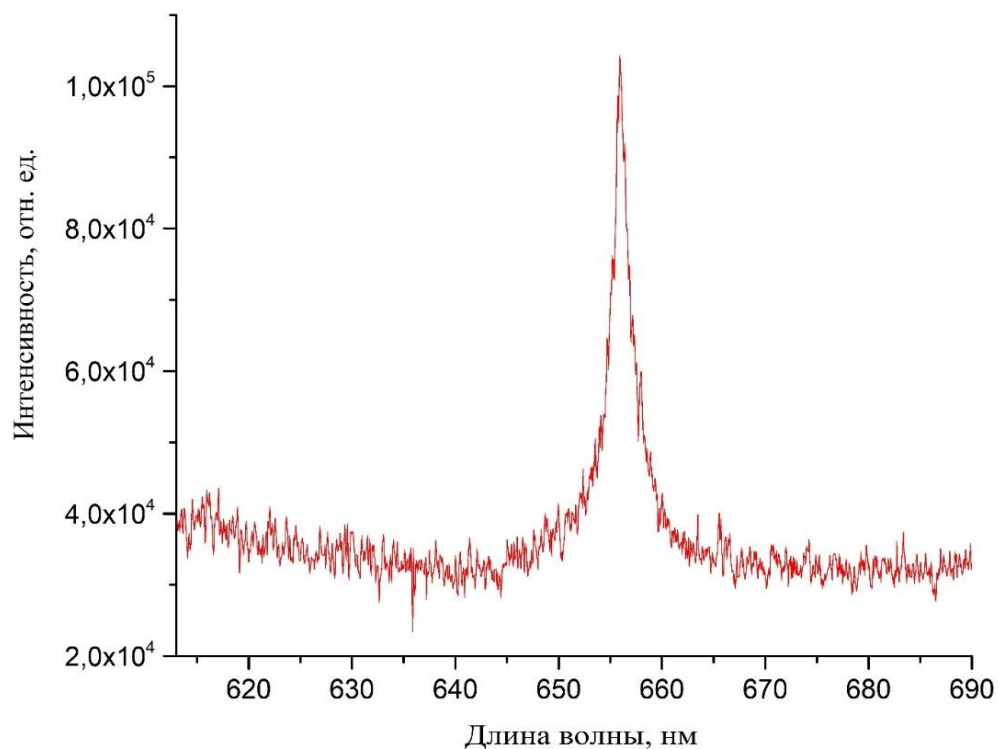


Рисунок 3.1.8 - Спектр лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос, спектральный диапазон 615 – 690 нм (Н – 656 нм)

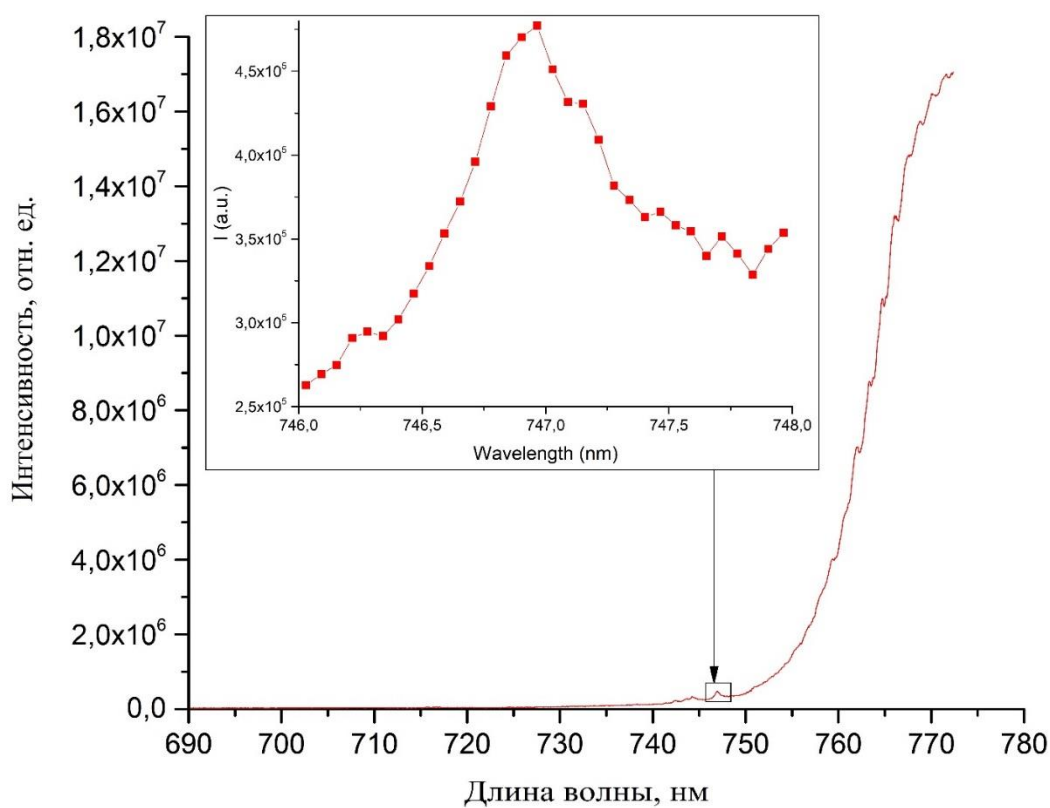


Рисунок 3.1.9 - Спектр лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос, спектральный диапазон 690 – 780 нм

По полученным спектрам проведена предварительная идентификация в диапазоне длин волн 185 – 750 нм основных регистрируемых атомарных линий, регистрируемых методом фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии при анализе волос человека. Хорошо возбуждаются эмиссионные линии следующих химических элементов: С I (193.1, 247.8 нм), Са I (422.7, 612.2, 616.2, 643.9, 646.2 нм), Са II (315.9, 317.9, 318.1, 393.4, 396.8 нм), Na I (588.9, 589.6 нм), Mg I (285.2 нм), Mg II (279.6, 280.3 нм), Zn I (213.8 нм), Zn II (202.5, 206.2 нм), H I (656.2 нм), Fe I (316.0, 318.0, 357.8, 373.9, 516.7, 526.9 нм), Sr I (460.7 нм), Sr II (421.5 нм), Br I (793.8 нм), Ba II (455.3 нм), V I (442.5, 443.6, 445.7, 558.4 нм), К I (404.5, 766.5 нм), Ti (334.5 нм), Cr I (520.5 нм), N I (648.3 нм), O I (777.3 нм) в диапазоне длин волн 190-800 нм в плазме на поверхности волос человека. Кроме эмиссионных линий вышеуказанных химических элементов осталось значительное количество не идентифицированных спектральных линий. При расшифровке спектров использовалась интерактивная база данных ЛИС спектров (LIBS, NIST) [83].

3.2 Исследование характеристик эмиссионных спектров лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос человека лазерными импульсами короткой и ультракороткой длительности в зависимости от условий фокусировки, энергии и длительности

В данной части раздела представлены результаты исследования спектральных характеристик плазмы, генерируемой на поверхности волос человека при различных условиях фокусировки лазерных импульсов наносекундной длительности для определения оптимальных условий регистрации спектров ПЗС-камерой без временного стробирования сигнала различных эмиссионных линий химических элементов в исследуемых образцах в диапазоне энергий возбуждающих импульсов от 5 до 50 мДж в режиме анализа элементного состава по длине образцов. Получены значения минимальных уровней энергии лазерных импульсов, определены оптимальные условия регистрации спектров эмиссионных линий магния и кальция в исследуемых образцах [83].

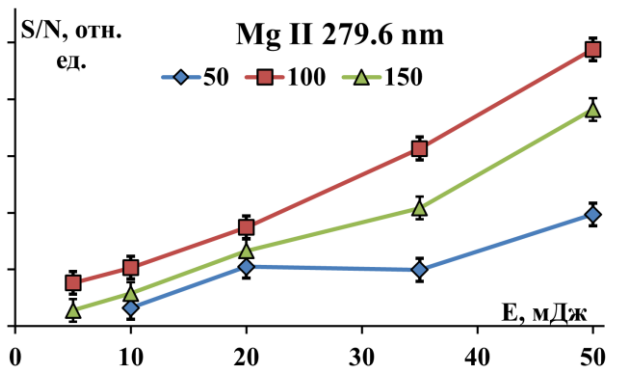
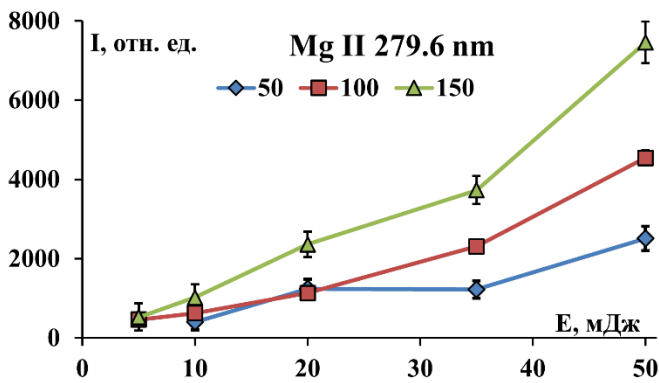
Эксперименты проводились на экспериментальном комплексе, описанном в разделе 2.2.2. В проведенных экспериментах каждое измерение усреднялось по пяти спектрам с экспозицией 1 с при частоте лазера 10 Гц. Минимальная скорость подачи образца, при которой образовывался устойчивый яркий плазменный факел составляла 0.035 мм/с при частоте лазера 10 Гц. При данных условиях эксперимента, скорость подачи образца, учитывая, что скорость роста волос порядка 10 мм в месяц, позволяет контролировать изменение их макросостава с разрешением не хуже, чем в сутки. Измерения проводились с изменением энергии в импульсе на порядок от 5 до 50 мДж при разных условиях фокусировки – с линзами 50, 100 и 150 мм - LA4148-YAG, LA4148-YAG, LA4874-YAG (Thorlabs, США) соответственно. Каждый образец волоса протирался ватным тампоном, смоченным в 70% растворе этанола, луковица срезалась.

На рисунке 3.2.1 приведены зависимости интенсивности линий магния (279.6, 280.3, 285.2 нм) от энергии возбуждающего импульса для разных фокусирующих линз. Как видно из рисунка 3.2.1 интенсивности линий магния находятся в прямой

зависимости от энергии возбуждающего лазерного импульса и фокусного расстояния линзы. Максимальные интенсивности линий магния получены при использовании линзы с фокусным расстоянием 150 мм (рис 3 а, в, д), однако, при рассмотрении отношения сигнал – шум (S/N , где S – амплитуда спектральной линии за вычетом сплошного спектра, N – стандартное отклонение горизонтально выравненного участка сплошного спектра около спектральной линии, с той же шириной что и у неё) наибольшие значения получены при использовании линзы с фокусным расстоянием 100 мм (рисунок 3.2.1 б, г, е).

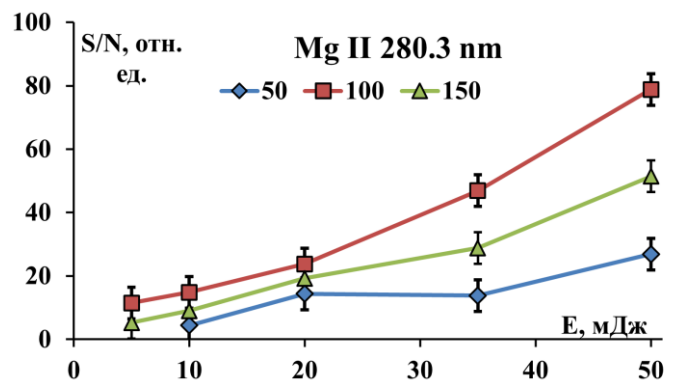
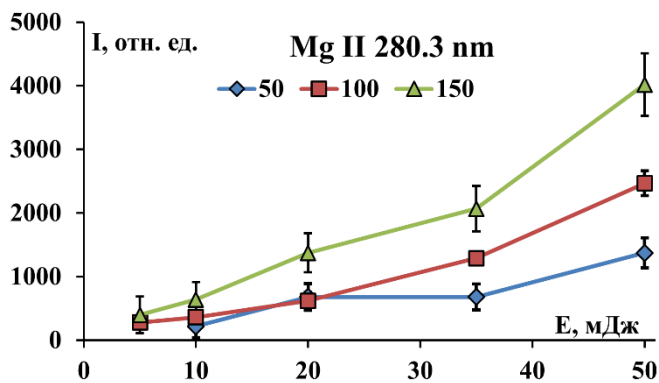
На рисунке 3.2.2 приведены зависимости интенсивности линий кальция от энергии возбуждающего импульса для разных фокусирующих линз. Из рисунка 3.2.2 видно, что интенсивности линий кальция (393.4, 396.8, 422.7 нм) находятся в прямой зависимости от энергии возбуждающего лазерного импульса и фокусного расстояния линзы. Для ионных линий кальция (393.4, 396.8 нм) зависимость интенсивности от фокусного расстояния линзы слабая, в пределах ошибки измерений кроме максимальной энергии импульса. Для атомной линии кальция (422.7 нм) наибольшая интенсивность наблюдается при использовании линзы с фокусным расстоянием 100 мм.

При рассмотрении отношения сигнал – шум (S/N) наибольшие значения ионных линий кальция получены при использовании линзы с фокусным расстоянием 50 мм (рисунок 3.2.2 б, г, е), при максимальной энергии 50 мДж, а для атомной линии (422.7 нм) при использовании линзы с фокусным расстоянием 100 мм для энергий возбуждающих импульсов 20 и 35 мДж (рисунок 3.2.2 е).



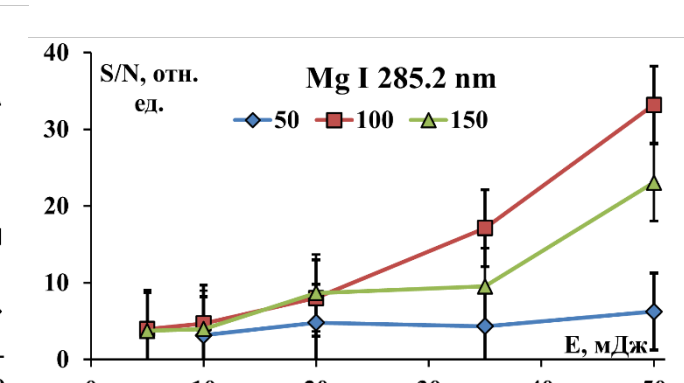
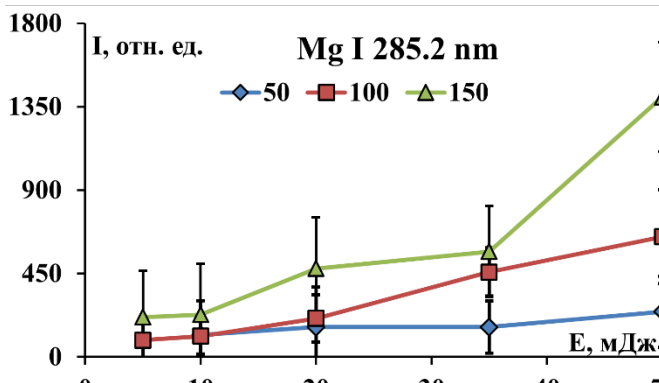
а

б



в

г



д

е

Рисунок 3.2.1 Интенсивность и отношение S/N линий магния при возбуждении импульсами энергией от 5 до 50 мДж с использованием линз с фокусным расстоянием 50, 100, 150 мм

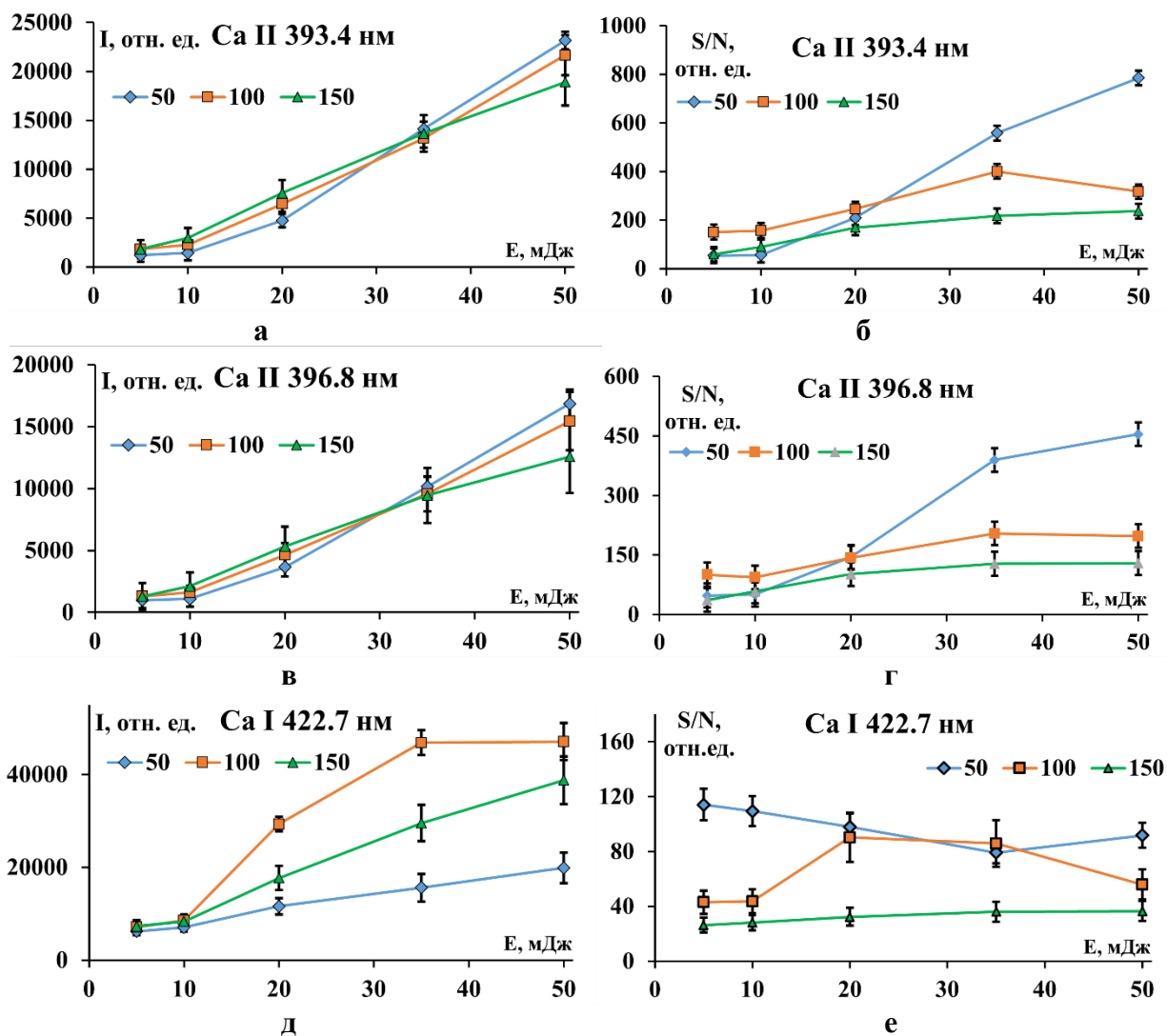


Рисунок 3.2.2 Интенсивность и отношение S/N линий кальция при возбуждении импульсами энергией от 5 до 50 мДж с использованием линз с фокусным расстоянием 50, 100, 150 мм

При исследовании распределения одновременно обоих элементов по длине волоса необходимо выбрать оптимальные условия, как правило, для элемента с меньшим S/N. В нашем случае это магний с максимальным S/N при использовании линзы 100 мм и энергии импульса 50 мДж, хотя эти условия неоптимальны для кальция, но и в этом случае S/N линий ионов кальция (393.4, 396.8 нм) больше, чем у линий магния, что позволит регистрировать распределение одновременно обоих элементов.

Для качественного анализа с нашим методом регистрации необходимо, чтобы для эмиссионной линии выполнялось неравенство $S/N \geq 4.6$ (4.6 – коэффициент

Стьюдента для выборки из 5 измерений). Все рассмотренные линии кальция имеют $S/N \geq 4.6$ уже при энергии импульса 5 мДж, независимо от использованных линз. У магния при такой же энергии это неравенство выполняется только для ионных линий (279.6, 280.3 нм) при использовании линз 100 и 150 мм.

Для количественного анализа желательно чтобы отношение S/N было выше на порядок и более. При использовании линзы с фокусным расстоянием 100 мм это условие выполняется для всех рассмотренных линий кальция при энергии импульса 5 мДж. Для магния, при использовании той же линзы, это условие выполняется для ионной линии 279.6 нм при энергии импульса 20 мДж, для ионной линии 280.3 нм при 35 мДж.

Таким образом, для качественного анализа магния и кальция, и количественного анализа кальция в волосах достаточно энергии лазерного импульса 5 мДж. Количественный анализ магния возможен при энергии импульса от 20 мДж. Наилучшее отношение S/N для этих энергий достигается при использовании линзы с фокусным расстоянием 100 мм (смотри рис. 3.2.1, 3.2.2).

Таким образом, в данном разделе исследованы спектральные характеристики плазмы, генерируемой на поверхности волос человека при различных условиях фокусировки (50 мм, 100мм, 150 мм) лазерными импульсами наносекундной длительности с энергией от 5 до 50 мДж. Определены оптимальные условия регистрации спектральных линий кальция и магния. Для ионных линий кальция (393.4, 396.8 нм) этому соответствует энергия импульса 50 мДж, с линзой 50 мм, атомной линии (422 7 нм) - 20-35мДж с линзой 100 мм. Для линий магния (279.6, 280.3, 285.2 нм) несмотря на то, что интенсивность максимальна при 150 мм, наиболее оптимальным условием по отношению S/N , будет линза с фокусным расстоянием 100 мм при энергии импульса 50 мДж. Минимальные уровни энергии импульсов при качественном анализе для линий кальция составляет 5 мДж, независимо от использованных линз. В случае линий магния, при такой же энергии, соотношение $S/N \geq 4.6$ выполняется только для ионных линий (279.6, 280.3 нм) при использовании линз 100 и 150 мм.

В данной части раздела представлены результаты исследования спектральных характеристик плазмы, генерируемой на поверхности волос человека при различных условиях фокусировки лазерных импульсов фемтосекундной длительности для определения оптимальных условий регистрации спектров ПЗС-камерой без временного стробирования сигнала различных эмиссионных линий химических элементов в исследуемых образцах.

На рисунках 3.2.3 - 3.2.10 представлены спектры лазерной плазмы, генерируемой на поверхности волос человека при фокусировке сверхкоротких лазерных импульсов длительностью 39,7 фс, энергией 0,9 мДж на центральной длине волны 800 нм при различных условиях фокусировки: а) - линзой с фокусным расстоянием 50 мм, б) - линзой с фокусным расстоянием 150 мм. Данные спектры были полученные на экспериментальной установке, описанной в [70] разделе 2.2.1. Использовался спектрометр Spectra Pro 2500i и ПЗС камера HS 101H-2048/250, дифракционная решетка 600 штрих/мм, ширина щели спектрометра 30 мкм. Время экспозиции для диапазона 180-310 нм составляло 1 с, для диапазона 350-790 составляло 100 мс при частоте повторения импульсов 10 Гц, производилось 5 измерений с последующим усреднением. Из рисунков 3.2.3- 3.2.10 следует, что при фокусном расстоянии фокусирующей линзы 150 мм эмиссионные и молекулярные линии возбуждаются более эффективно при анализе поверхности волос человека. Это может быть связано с более острой фокусировкой и уменьшением объема исследуемого вещества, а также точностью фокусировки на поверхности исследуемого образца. Однако, на рисунке 3.2.3 видно, что линия углерода (192 нм) не возбуждается при использовании линзы с фокусным расстоянием 150 мм, но присутствует в спектрах плазмы, генерируемой при фокусировке сверхкоротких импульсов линзой с фокусным расстоянием 50 мм. Поэтому при выборе фокусирующей оптики необходимо принимать во внимание необходимость анализа определённого ряда химических элементов.

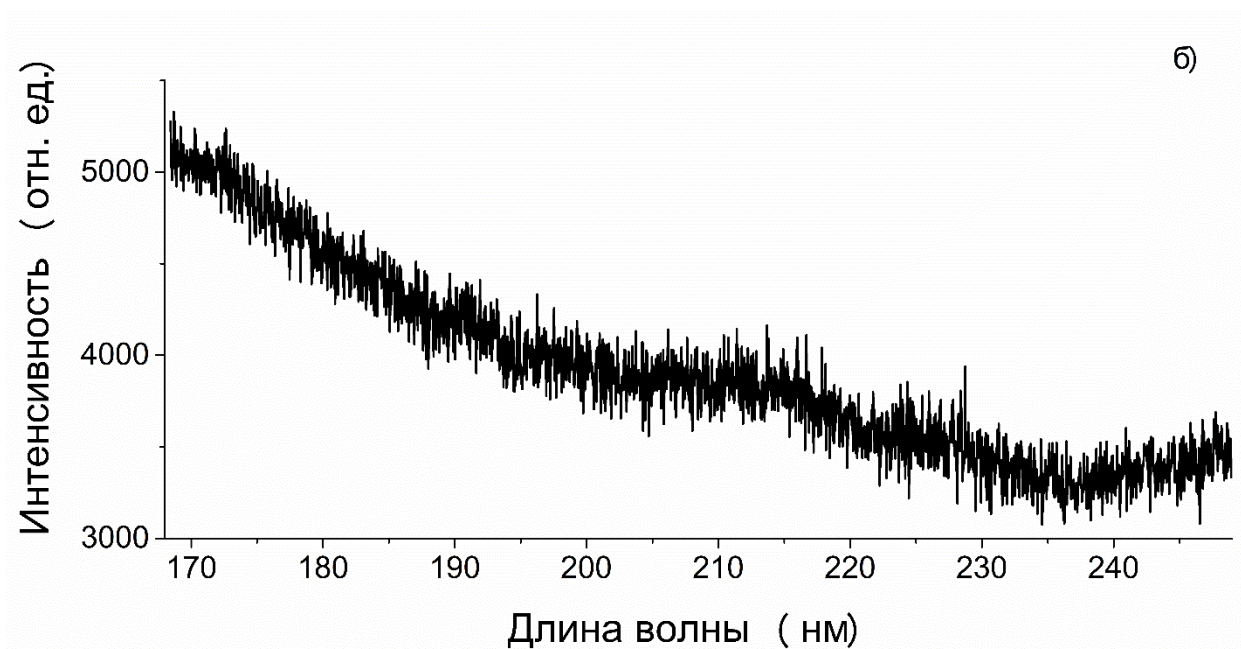
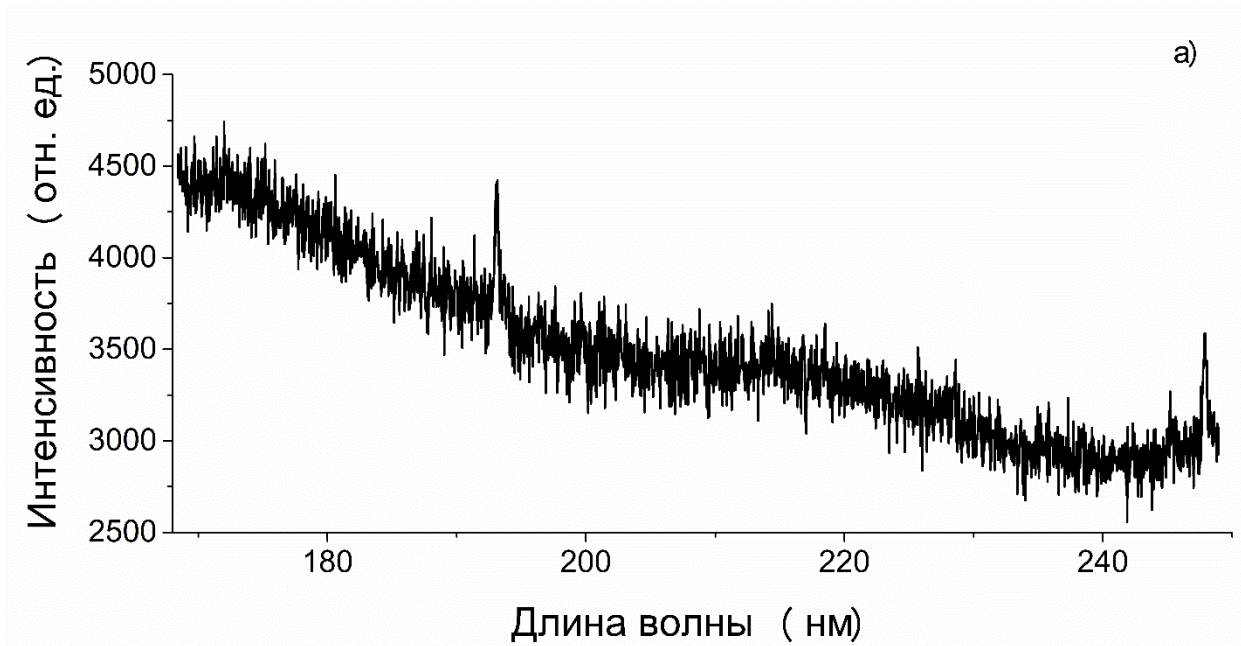


Рисунок 3.2.3 Спектры лазерной плазмы на поверхности волос, спектральный диапазон 180 - 240 нм, энергия 0,9 мДж, фокусное расстояние - а) 50 мм, б) 150 мм

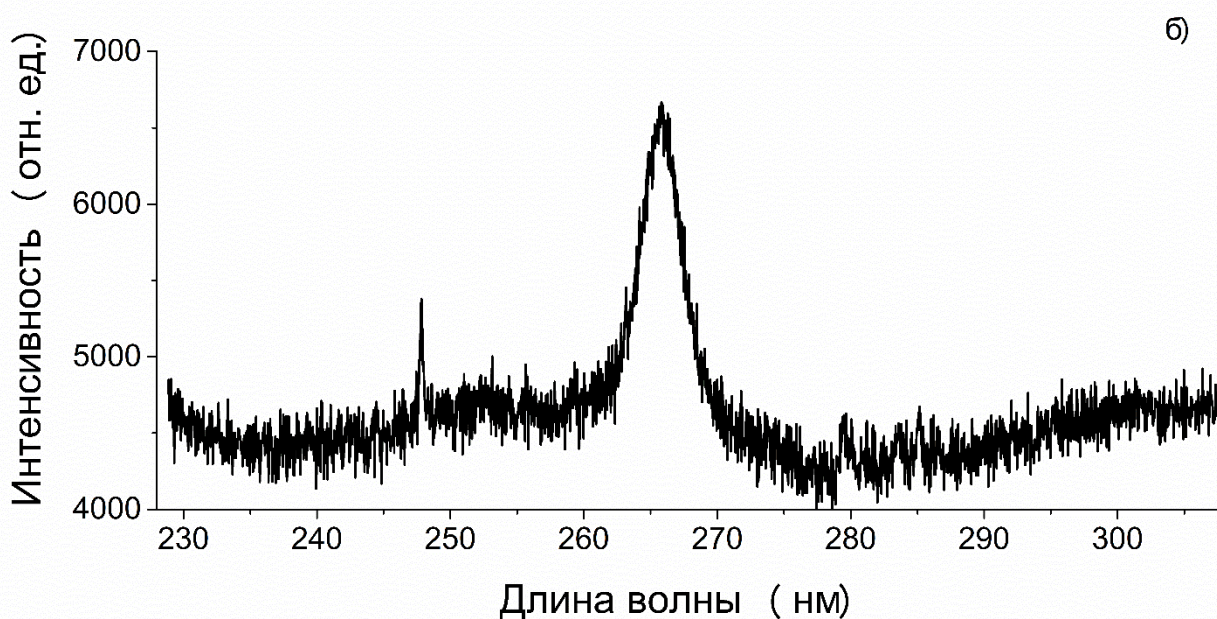
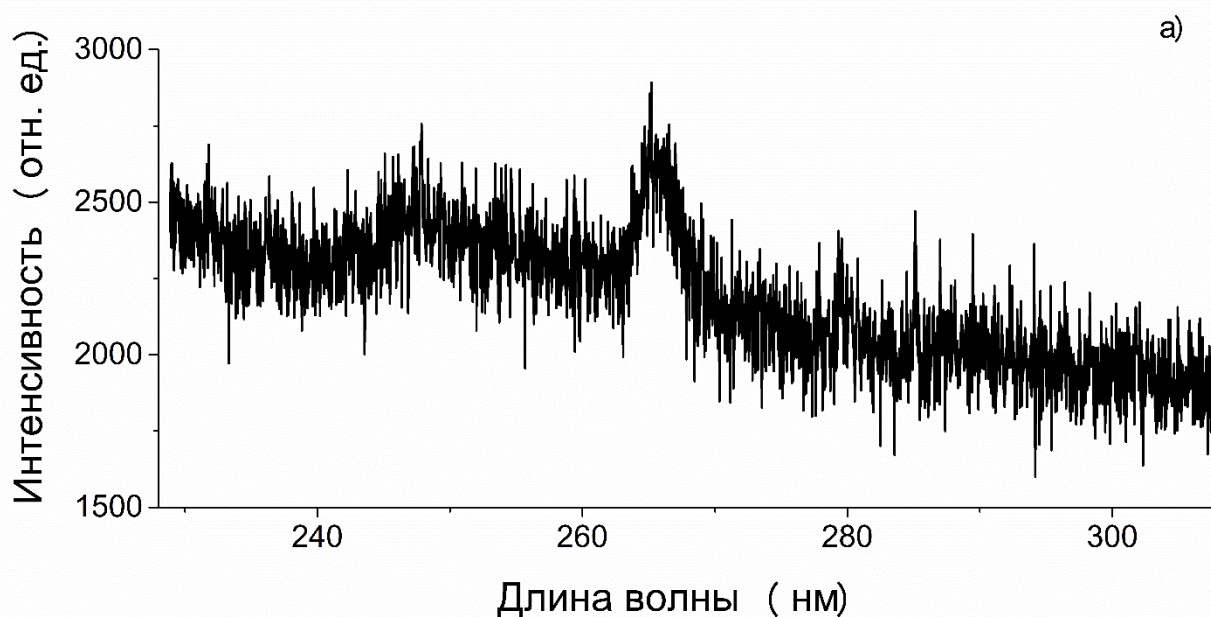


Рисунок 3.2.4 Спектры лазерной плазмы на поверхности волос, спектральный диапазон 240 - 290 нм, энергия 0,9 мДж, фокусное расстояние - а) 50 мм, б) 150 мм

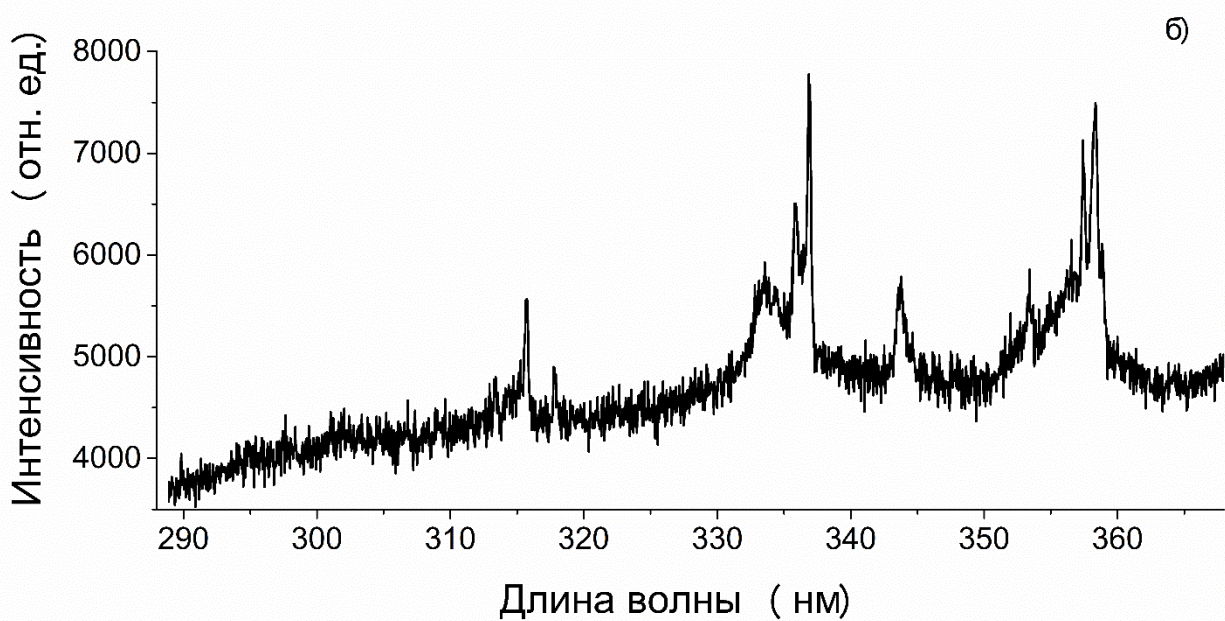
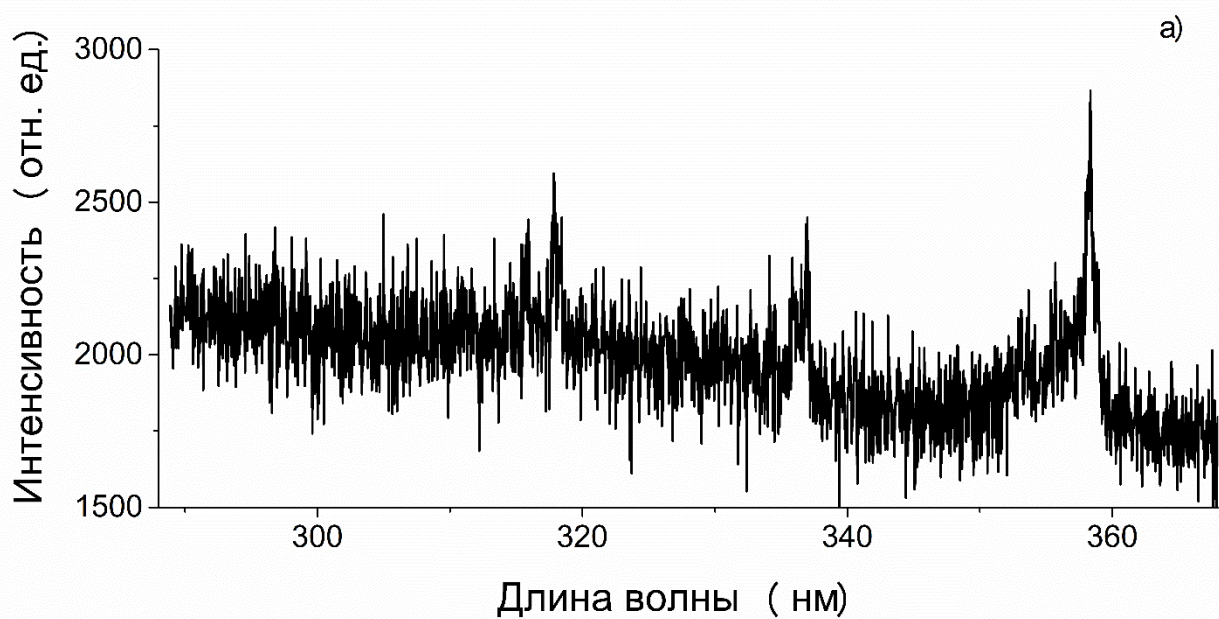


Рисунок 3.2.3 Спектры лазерной плазмы на поверхности волос, спектральный диапазон 290 - 360 нм, энергия 0,9 мДж, фокусное расстояние - а) 50 мм, б) 150 мм

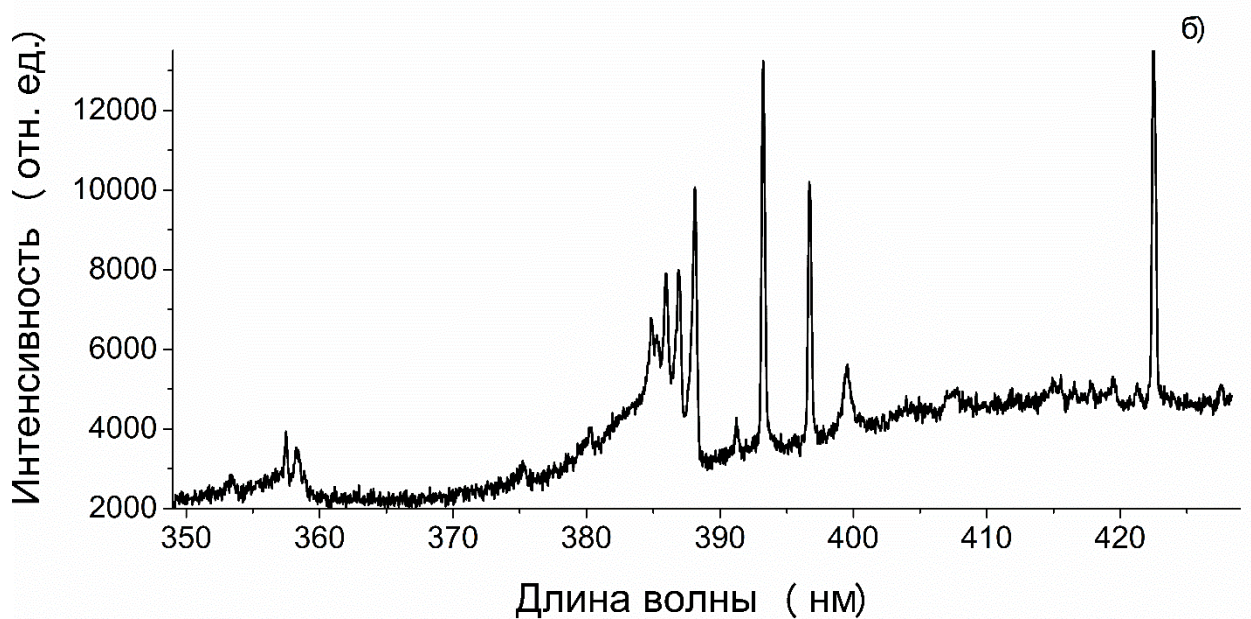
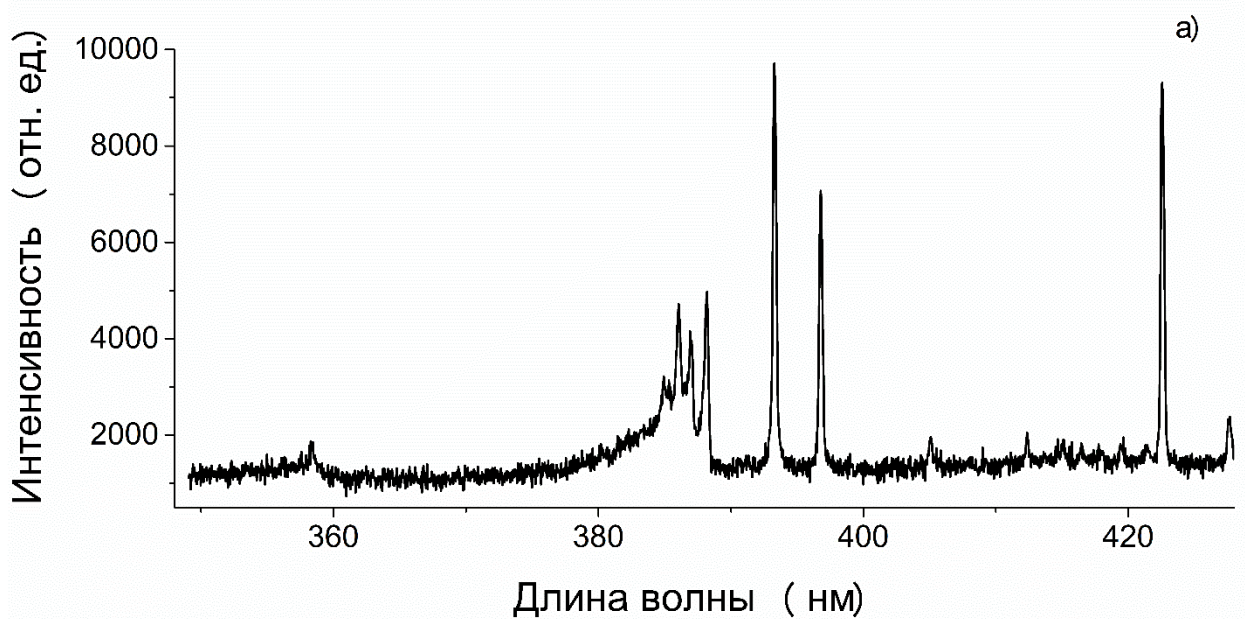


Рисунок 3.2.6 Спектры лазерной плазмы на поверхности волос, спектральный диапазон 350 - 425 нм, энергия 0,9 мДж, фокусное расстояние - а) 50 мм, б) 150 мм

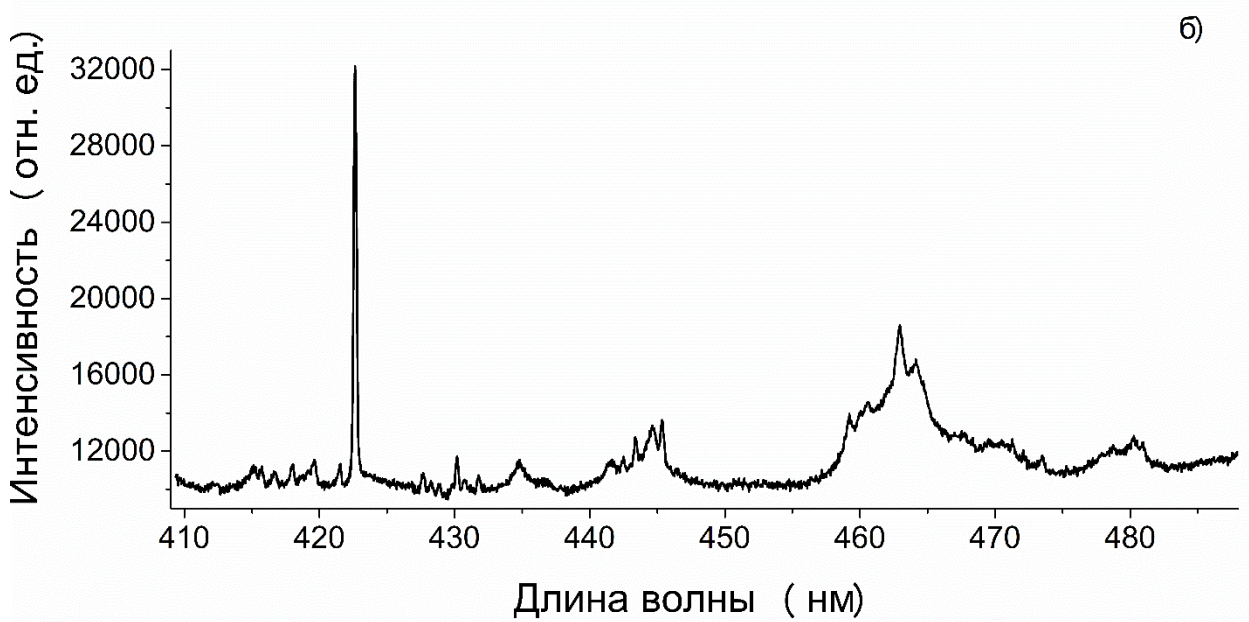
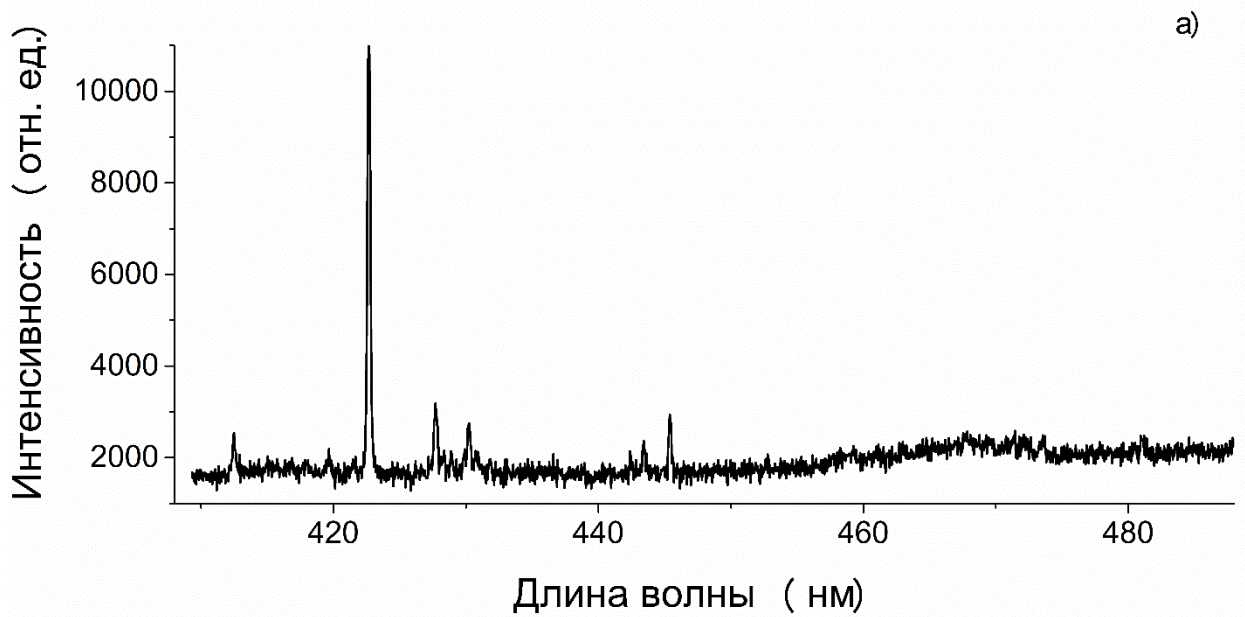


Рисунок 3.2.7 Спектры лазерной плазмы на поверхности волос, спектральный диапазон 410 - 485 нм, энергия 0,9 мДж, фокусное расстояние - а) 50 мм, б) 150 мм

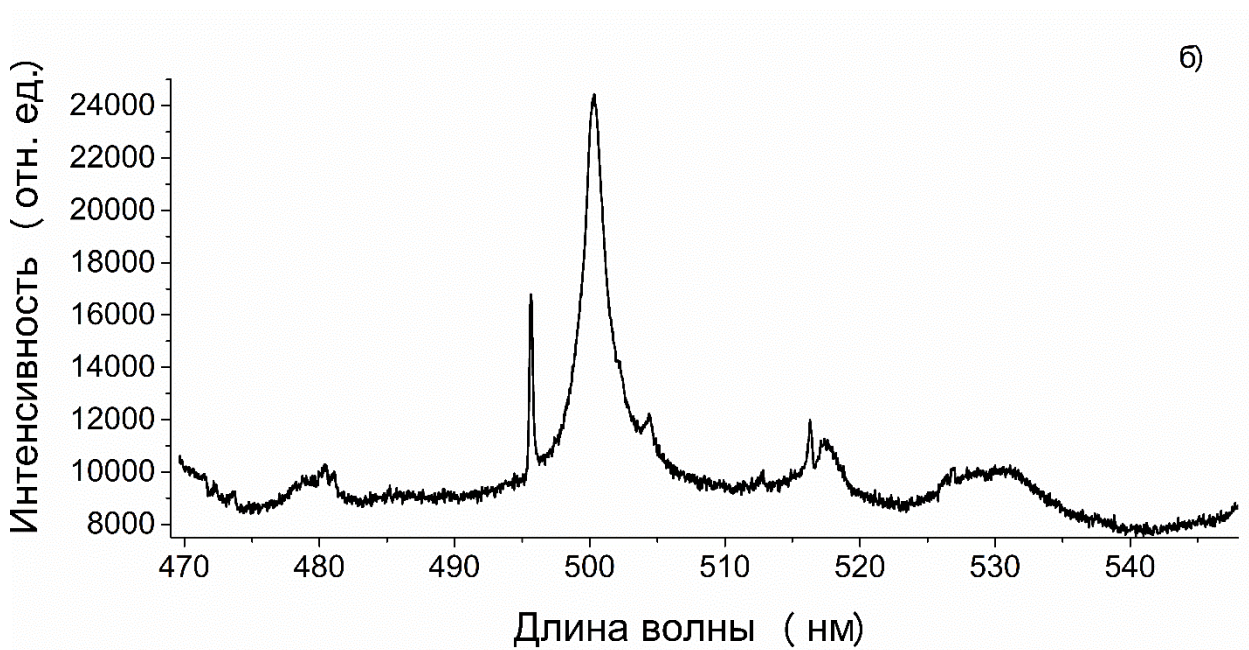
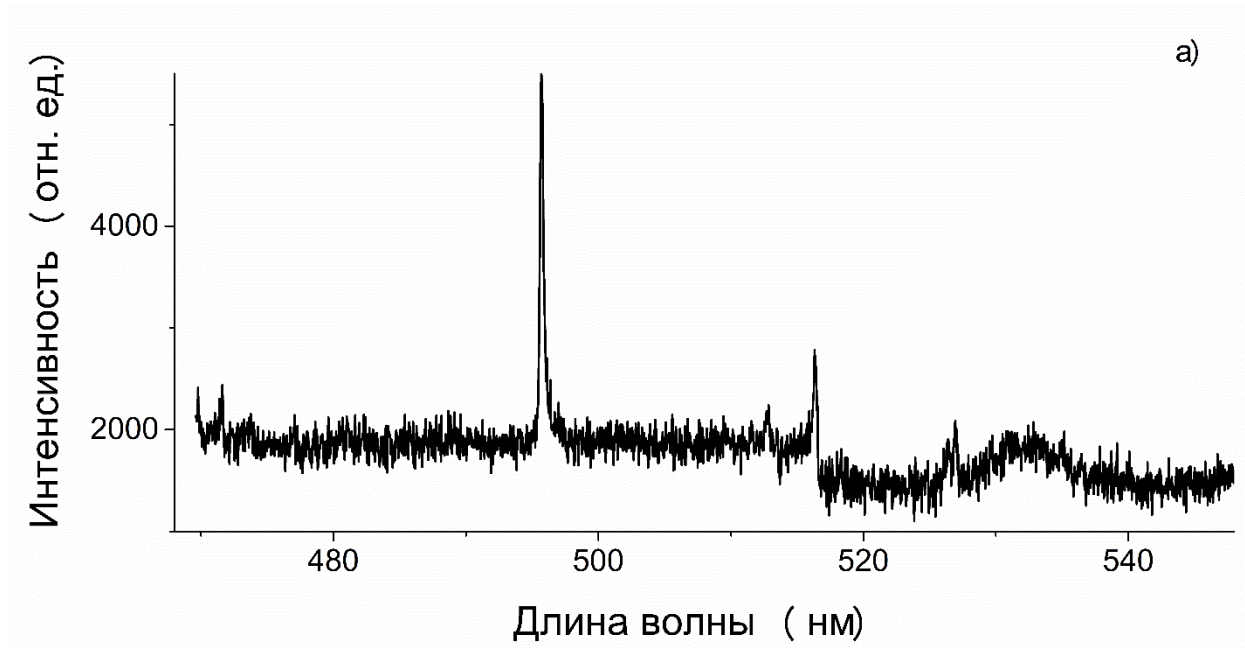


Рисунок 3.2.8 Спектры лазерной плазмы на поверхности волос, спектральный диапазон 470 - 540 нм, энергия 0,9 мДж, фокусное расстояние - а) 50 мм, б) 150 мм

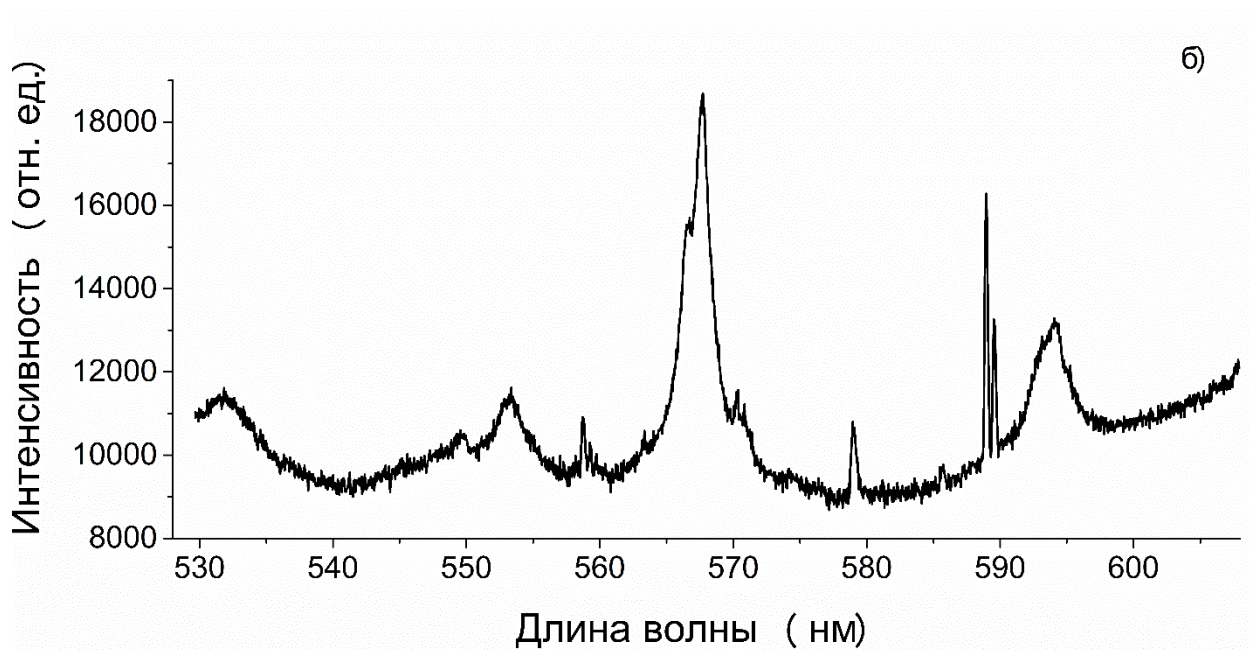
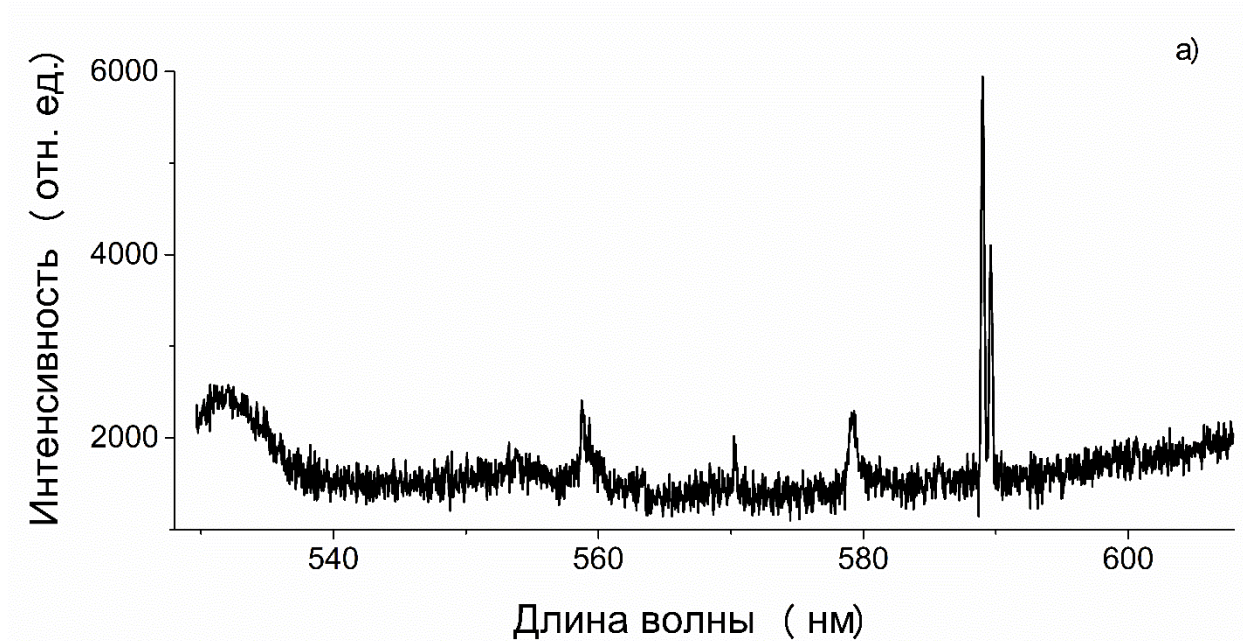


Рисунок 3.2.9 Спектры лазерной плазмы на поверхности волос, спектральный диапазон 240 - 290 нм, энергия 0,9 мДж, фокусное расстояние - а) 50 мм, б) 150 мм

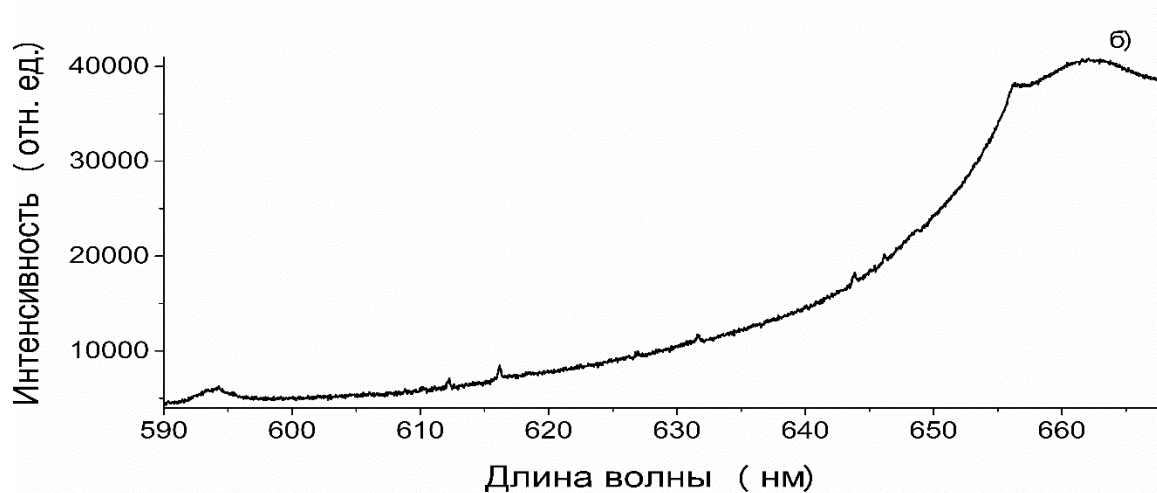
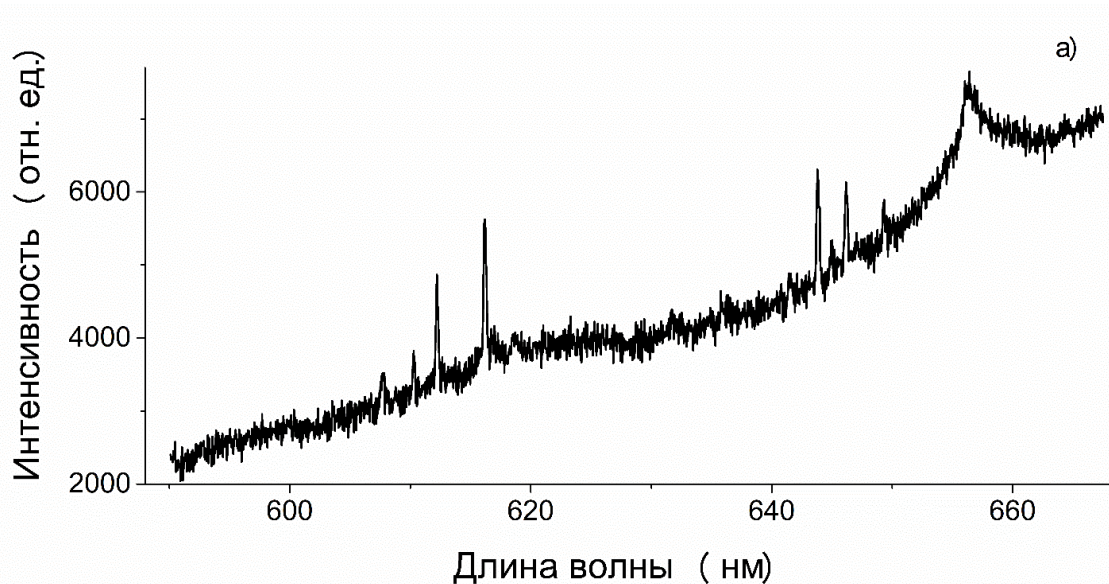


Рисунок 3.2.10 Спектры лазерной плазмы на поверхности волос, спектральный диапазон 590 - 660 нм, энергия 0,9 мДж, фокусное расстояние - а) 50 мм, б) 150 мм

В таблицах 3 – 12 представлены итоговые данные идентификации в полученных спектрах эмиссионных и молекулярных линий, регистрируемых в лазерной плазме, образующейся при фокусировке коротких лазерных импульсов с энергией 35 мДж на поверхности волос человека при различных способах фокусировки. При расшифровке спектров использовалась база данных NIST (U.S. National institute of standards and technology) для ЛИС [84]. Следует отметить, что существует небольшое различие в регистрируемых длинах волн и указанных в [84], так как в наших экспериментах максимальная точность по длинам волн наблюдается только в центральной области регистрируемых диапазонов и зависит от калибровки каждого спектрального диапазона.

Таблица 3 – Идентифицированные линии химических элементов, спектральный диапазон 180-250нм

Фокусное расстояние, мм	Элемент	Длина волны линии, нм	Длина волны линии, нм (из [84])	Интенсивность, отн. ед.
50	C	192,99	193,11	6013,41
		247,75	247,85	11333,9
	Zn II	202,45	202,54	1983,6
		206,05	206,19	1331,3
	Zn I	213,7	213,85	704,2
	Fe II	229,55	229,46	997,5
Cu II		229,44		
100	C	192,99	193,11	8099,8
		247,75	247,85	8093,83
	Zn II	202,45	202,54	838,7
		206,05	206,19	795,9
	Zn I	213,7	213,85	383,4
	Fe II	229,55	229,46	1721,7
Cu II		229,44		
150	C	192,99	193,11	13467,4
		247,75	247,85	13645,6
	Zn II	202,45	202,54	2763,3
		206,05	206,19	2266,9
	Zn I	213,7	213,85	731,6
	Fe II	229,55	229,46	3506,3
Cu II		229,44		

Таблица 4 – Идентифицированные линии химических элементов, спектральный диапазон 230-310нм

Фокусное расстояние, мм	Элемент	Длина волны линии, нм	Длина волны линии, нм (из [84])	Интенсивность, отн. ед.
50	C	247,83	247,85	11333,9
		251,2	251,41	890,1
	Mg II	279,41	279,55	10401,5
		280,43	280,22	400,5
	Mg I	285,04	285,21	1739,5
	Si III	283,7	283,9	~150
100	C	247,83	247,85	8093,8
		251,2	251,41	2282,3
	Mg II	279,41	279,55	31636,5
		280,43	280,22	19085,8
	Mg I	285,04	285,21	4588,2
	Si III	283,7	283,9	~2000
150	C	247,83	247,85	13645,6
		251,2	251,41	2276,9
	Mg II	279,41	279,55	13131,8
		280,43	280,22	705,7
	Mg I	285,04	285,21	2166,9
	Si III	283,7	283,9	~1800

Таблица 5 – Идентифицированные линии химических элементов, спектральный диапазон 290-370нм

Фокусное расстояние, мм	Элемент	Длина волны линии, нм	Длина волны линии, нм (из [84])	Интенсивность, отн. ед.
50	Ca II	315,81	315,9	3408,5
		317,87	317,92	6559,6
	Sn I	326,28	326,24	326,2
	V I	343,76	343,6	2367,4
	Al II	358,35	358,66	961,5
	N-H	336,4	336,3	~1000
100	Ca II	315,81	315,9	1060,4
		317,87	317,92	1990,3
	Sn I	326,28	326,24	661,4
	V I	343,76	343,6	3251,1
	Al II	358,35	358,66	666,2
	N-H	336,4	336,3	~1000
150	Ca II	315,81	315,9	1457,4
		317,87	317,92	2581,4
	Sn I	326,28	326,24	796,6
	V I	343,76	343,6	3746,1
	Al II	358,35	358,66	1172,3
	N-H	336,4	336,3	~1000

Таблица 6 – Идентифицированные линии химических элементов, спектральный диапазон 350-430нм

Фокусное расстояние, мм	Элемент	Длина волны линии, нм	Длина волны линии, нм (из [84])	Интенсивность, отн. ед.
50	Ca II	393,28	393.36	50744,9
		396,78	396.85	37825,7
	Ca I	422,53	422.86	7574,1
	Cr I	427,58	427.62	5000
	K I	405,41	405.05	7135,3
	Na I	388,19	388.18	4360,1
	Zn II	412,29	411,95	5807,8
	Fe I	386,02	385.95	15100,8
	CH	399,53	399.73	10725,7
418.1				
100	Ca II	393,28	393.36	43160,5
		396,78	396.85	32314,2
	Ca I	422,53	422.86	8900,6
	Cr I	427,58	427.62	1000
	K I	405,41	405.05	3282,2
	Na I	388,19	388.18	4257,1
	Zn II	412,29	411,95	1583,6
	Fe I	386,02	385.95	9870,2
		399,53	399.73	15940,9
150	Ca II	393,28	393.36	38389,1
		396,78	396.85	28546,1
	Ca I	422,53	422.86	8125,9
	Cr I	427,58	427.62	3000
	K I	405,41	405.05	9282,5
	Na I	388,19	388.18	8179,4
	Zn II	412,29	411,95	6576,6
	Fe I	386,02	385.95	23055,3
		399,53	399.73	18443,7

Таблица 7 – Идентифицированные линии химических элементов, спектральный диапазон 410-490нм

Фокусное расстояние, мм	Элемент	Длина волны линии, нм	Длина волны линии, нм (из [84])	Интенсивность, отн. ед.
50	Ca I	422,53	422.86	7574,1
		430,18	430,25	890,6
	Cr I	427,58	427.62	4615,1
100	Ca I	422,53	422.86	8900,6
		430,18	430,25	1110,1
	Cr I	427,58	427.62	1645,5
150	Ca I	422,53	422.86	8125,9
		430,18	430,25	496,8
	Cr I	427,58	427.62	3384,9

Таблица 8 – Идентифицированные линии химических элементов, спектральный диапазон 470-550нм

Фокусное расстояние, мм	Элемент	Длина волны линии, нм	Длина волны линии, нм (из [84])	Интенсивность, отн. ед.
50	Fe I	395.7	395.76	30939,1
100	Fe I	395.7	395.76	10761,3
150	Fe I	395.7	395.76	20327,9

Таблица 9 – Идентифицированные линии химических элементов, спектральный диапазон 540-610нм

Фокусное расстояние, мм	Элемент	Длина волны линии, нм	Длина волны линии, нм (из [84])	Интенсивность, отн. ед.
50	Na I	588,97	588.95	6585,4
		589,58	589.59	3495,1
	Ca I	558,98	558.87	11543,4
	Cr I	570,28	570.23	3595,7
	V I	560.43	560.42	6393,8
		579,07	579.05	6738,9
100	Na I	588,97	588.95	2112,9
		589,58	589.59	836,9
	Ca I	558,98	558.87	2112,9
	Cr I	570,28	570.23	2995,4
	V I	560.43	560.42	1493,8
		579,07	579.05	3940,2
150	Na I	588,97	588.95	1662,1
		589,58	589.59	650,6
	Ca I	558,98	558.87	4549,2
	Cr I	570,28	570.23	3488,9
	V I	560.43	560.42	2563,8
		579,07	579.05	7603,2

Таблица 10 – Идентифицированные линии химических элементов, спектральный диапазон 590-670нм

Фокусное расстояние, мм	Элемент	Длина волны линии, нм	Длина волны линии, нм (из [84])	Интенсивность, отн. ед.
50	Cs II	607,64	607.67	3577,5
	Ca I	612.14	612.22	970,2
		616.19	616.21	1836,8
		643,79	643.9	1356,3
		646.17	646.25	~600
	H	656,57	656.28	23074,6
100	Cs II	607,64	607.67	~1000
	Ca I	612.14	612.22	1007,4
		616.19	616.21	1685,6
		643,79	643.9	1069,9
		646.17	646.25	~500
	H	656,57	656.28	17453,6
150	Cs II	607,64	607.67	~1000
	Ca I	612.14	612.22	655,7
		616.19	616.21	1301,6
		643,79	643.9	1047
		646.17	646.25	1027,5
	H	656,57	656.28	14734,6

Таблица 11 – Идентифицированные линии химических элементов, спектральный диапазон 660-730нм

Фокусное расстояние, мм	Элемент	Длина волны линии, нм	Длина волны линии, нм (из [84])	Интенсивность, отн. ед.
50	H	656,57	656.28	21322,1
	Cu II	715,74	715.77	3100,1
100	H	656,57	656.28	11707,5
	Cu II	715,74	715.77	4713,7
150	H	656,57	656.28	14781,1
	Cu II?	715,74	715.77	4094,2

Таблица 12– Идентифицированные линии химических элементов, спектральный диапазон 710-800нм

Фокусное расстояние, мм	Элемент	Длина волны линии, нм	Длина волны линии, нм (из [84])	Интенсивность, отн. ед.
50	K I	766.42	766.5	~400
		742,4	742.35	7575,4
	N I	744,26	744.23	14662,2
		746,84	746.84	22828
		O I	777,34	777.2
100	K I	766.42	766.5	~400
		742,4	742.35	14675,4
	N I	744,26	744.23	28356,2
		746,84	746.84	39272,4
		O I	777,34	777.2
150	K I	766.42	766.5	~400
		742,4	742.35	13489,4
	N I	744,26	744.23	26240,8
		746,84	746.84	36966,2
		O I	777,34	777.2

3.3 Определение оптимальных условий возбуждения эмиссионных спектров и параметров временной селекции детектируемого сигнала лазерной плазмы в методе лазерной искровой спектроскопии с использованием лазерных импульсов короткой и ультракороткой длительности

В ходе исследований использовались импульсы длительностью 40 и 650 фс с частотой повторения до 200 Гц. Генерация лазерной плазмы производилась на поверхности человеческого волоса путем фокусировки излучения линзой с фокусным расстоянием 50 мм. В работе использовался автоматизированный блок для непрерывной подачи одиночного волоса в область фокусировки лазерного излучения, расположенной на расстоянии 0.1 мм от выходного отверстия блока подачи образца. Регистрация спектров плазмы осуществлялась с помощью ICCD-камеры (PicoStar HR, Lavision, Германия), сопряженной со спектрографом (SpectraPro 2500i, Princeton Instruments, США), дифракционная решетка – 1200 штр/мм, ширина входной щели – 50 мкм).

На рисунке 3.3.1 (а – с) представлена временная зависимость интенсивности линий *Zn II* (202.54 нм), *Zn I* (213.86 нм), *C I* (247.86 нм), *Mg II* (280.27 нм), *Mg I* (285.21 нм), *Ca II* (393.37 нм), *Ca I* (422.67 нм), *Na I* (588.98 нм) и временная зависимость интенсивности сплошного спектра плазмы (b, d), генерируемой на поверхности человеческих волос при возбуждении лазерными импульсами фемтосекундной длительности (40 и 650 фс). Время экспозиции регистрируемого сигнала для одиночного лазерного импульса t_g для линий Na и Ca составляло 50 нс и $t_g = 20$ нс использовалось для линий Mg, Zn и C, общее время регистрации в одном измерении ICCD-камеры составляло 4 секунды (таким образом, накопление сигнала осуществлялось по 400 импульсам лазера при частоте повторения лазерных импульсов 100 Гц), усреднение в каждой точке рисунке 3.3.1 производилось по 7 измерениям. Из данных зависимостей видно, что в течение 20 нс после воздействия лазерного импульса наблюдается незначительная интенсивность эмиссионных линий Mg, Zn и C обусловленная наличием интенсивного сплошного спектра. Для данных линий максимум интенсивности соответствует задержке $t_d = 40$ нс, при этом интенсивность сплошного спектра к этому времени значительно снижается (за

исключением линии С I при длительности импульса 650 фс, для которой $t_d = 50$ нс). Свечение эмиссионных линий Ca и Na наблюдается на порядок дольше (~ 1 мкс), при этом максимум интенсивности линий кальция соответствует $t_d \sim 100$ нс, а значительное падение фона на 100-110 нс.

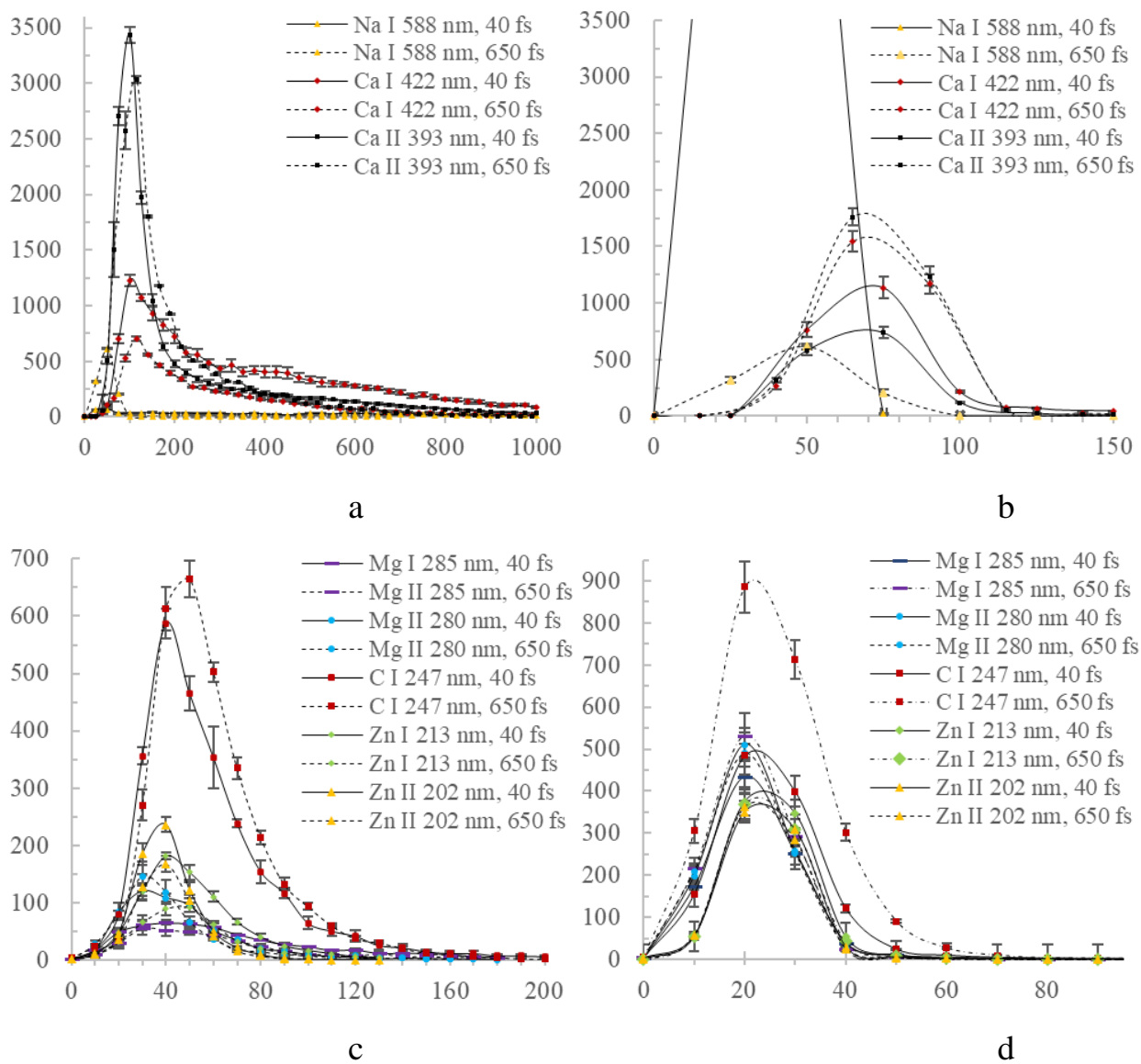
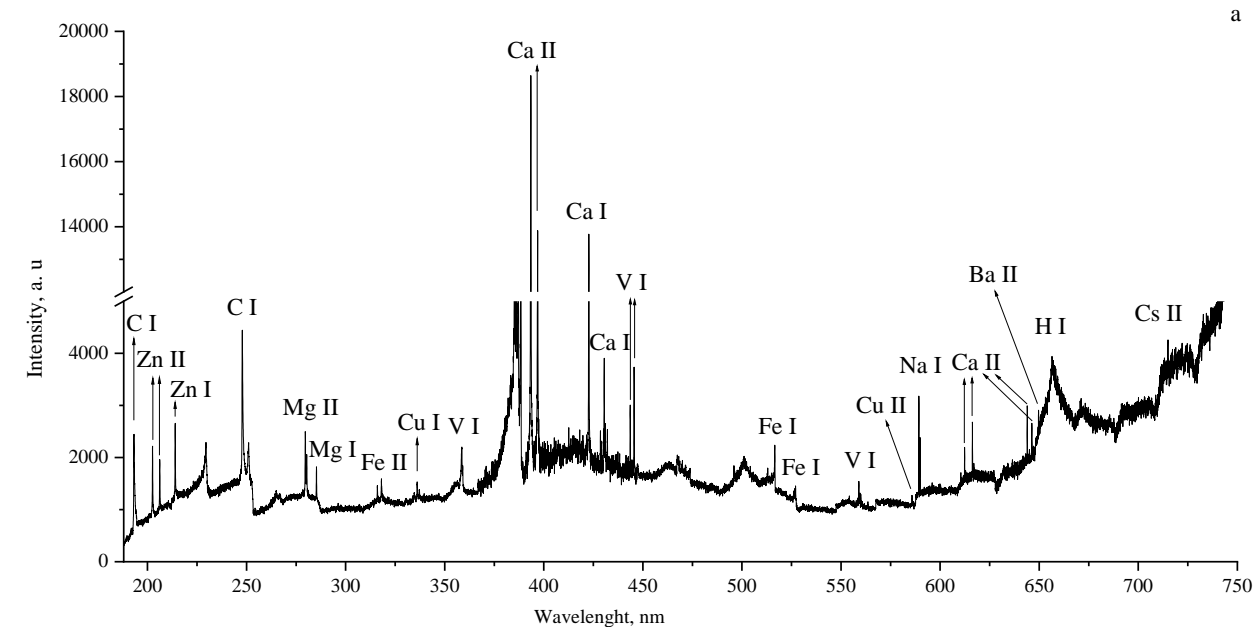


Рисунок 3.3.1 Зависимость интенсивности эмиссионной линии и сплошного спектра от задержки регистрации t_d , с различной длительность лазерных импульсов 40 и 650 фс. По оси абсцисс – время задержки регистрации в нс, по оси ординат – интенсивности в относительных единицах

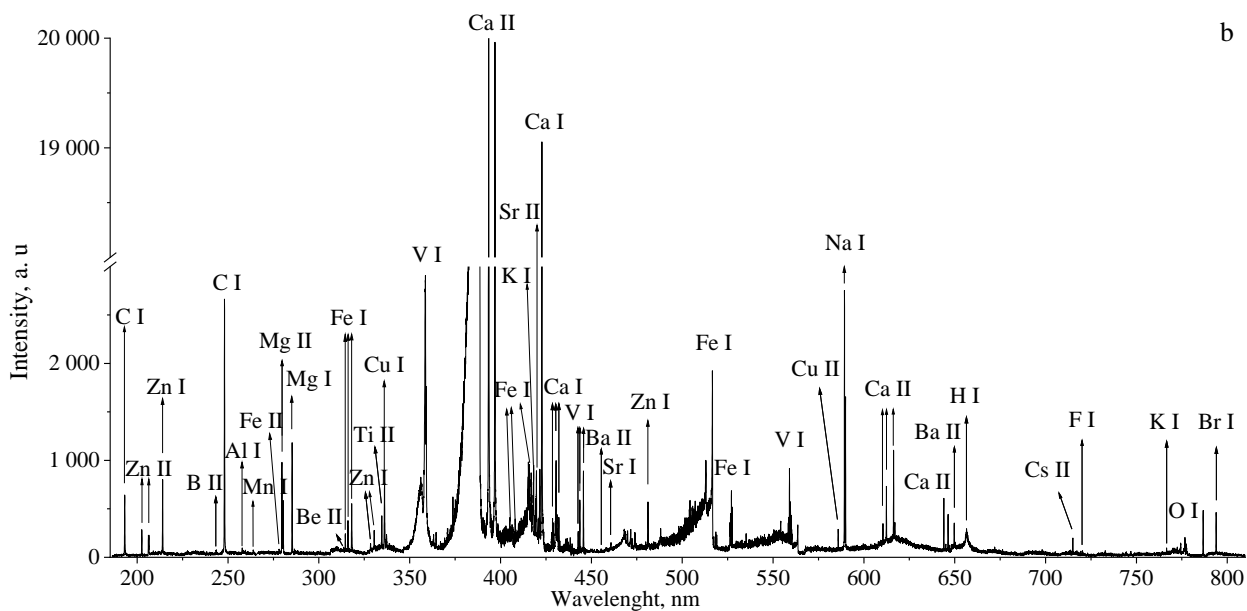
Панорамные спектры оптического пробоя в диапазоне длин волн от 180 до 800 нм, возбуждаемого импульсами с длительностью 650 и 40 фс на поверхности волос человека, представлены на рис. 2 а, б соответственно. Частота повторения лазерных импульсов составляла 200 Гц, время экспозиции ICCD-камеры 4 секунды, время

экспозиции сигнала регистрирующей аппаратуры для одиночного лазерного импульса $t_g = 2$ мкс, задержка относительно лазерного импульса t_d составляла 0 нс (без временной селекции) и 40 нс для рис. 2 (а) и (б) соответственно. Из рисунка 2 видно, что использование задержки t_d позволяет снизить влияние сплошного спектра плазмы и увеличить контраст линейчатого спектра, расширяя динамический диапазон детектора для регистрации полезного сигнала. Кроме того, использование задержки t_d позволяет производить измерения в области ближнего ИК диапазона, избегая регистрации, как лазерного излучения, так и интенсивного спектра суперконтинуума, наблюдаемого для длительности импульса 40 фс. Как видно из рис. 2, в спектре наблюдаются линии С I (193.1, 247.8 нм), Са I (422.7, 612.2, 616.2, 643.9, 646.2 нм), Са II (315.9, 317.9, 318.1, 393.4, 396.8 нм), Na I (588.9, 589.6 нм), Mg I (285.2 нм), Mg II (279.6, 280.3 нм), Zn I (213.8 нм), Zn II (202.5, 206.2 нм), Н I (656.2 нм), Fe I (316.0, 318.0, 357.8, 373.9, 516.7, 526.9 нм), Sr I (460.7 нм), Sr II (421.5 нм), Br I (793.8 нм), Ва II (455.3 нм), V I (442.5, 443.6, 445.7, 558.4 нм), К I (404.5, 766.5 нм), Ti (334.5 нм), Cr I (520.5 нм), N I (648.3 нм), O I (777.3 нм) и др.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты временной динамики эмиссионных спектров возбуждаемых на поверхности волос с использованием фемтосекундных импульсов длительностью 40 и 650 фс показали, что для большинства случаев при регистрации максимально широкого круга химических элементов оптимальная задержка регистрации сигнала относительно лазерного импульса составляет 40 нс. Использование персонализированной задержки для определенного элемента, такой как $t_d = 50$ нс для линии углерода С I 247.86 нм либо $t_d = 100$ нс для Са I (422.67 нм), Са II (393.37 нм), Na I (588.98 нм) позволит улучшить результаты анализа, однако, в связи с относительно высокими интенсивностями этих линий в данном случае это не целесообразно.



a



b

Рисунок 3.3.2 Спектры плазмы, генерируемой на поверхности волос человека импульсами длительностью 650 фс (а) без временной селекции, и длительностью 40 фс (с задержкой в 40 нс после лазерного импульса)

3.4 Оценка метрологических характеристик метода фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии без предварительной подготовки пробы для анализа одиночных волос человека

В данном разделе представлены результаты экспериментальные исследования интенсивности спектральных линий в лазерной плазме, генерируемой на поверхности волос человека при фокусировке импульсов длительностью 40 фс и 650 фс и энергией 1 мДж без предварительной пробоподготовки [70]. При проведении исследований использованы следующие параметры экспериментального комплекса: частота повторений импульсов лазерного излучения - 100 Гц, энергия лазерного излучения для длительности импульсов 650 фс – 1.08 мДж, для длительности импульса 40 фс – 1.14 мДж, ширина входной щели спектрометра – 50 мкм, дифракционная решетка 1200 штрих/мм (максимум блеска на длине волны 300 нм), время экспозиции для одиночного импульса – 1,9 мкс, время накопления сигнала – 4 секунды. В качестве образцов использовались мужские волосы человека среднего возраста.

Воспроизводимость измерений на начальном этапе определялась по эмиссионной линии углерода C I (193.1 нм), выбор данной эмиссионной линии углерода обусловлен ее интенсивностью и тем, что концентрация углерода в волосах человека является максимальной из всех химических элементов. На рисунке 3.4.1 представлена исходная матрица данных регистрирующей камеры без объединения пикселей с разрешением 1024*1280, по оси абсцисс отложены длины волн в относительных единицах (на данном рисунке не применена калибровка по длинам волн), по оси ординат – высота регистрируемого сигнала в относительных единицах. Регистрируемые эмиссионные линии в плазме, генерируемой на поверхности волоса на рисунке 3.4.2 представлены желтым цветом, линия углерода C I (193.1 нм) обозначена красным. Из рисунка 3.4.2 видно, что на ПЗС матрицу попадает излучение со световода диаметром 600 мкм, расположенного на входной щели спектрометра, при этом регистрируемый сигнал занимает только область между 550 и 750 пикселями по высоте матрицы. На рисунке 3.4.3 представлен результат

усреднения 10 матриц данных по высоте щели, полученных из 10 последовательных измерений спектров плазмы, генерируемой на поверхности волоса человека при фокусировке лазерных импульсов длительностью 40 фс.

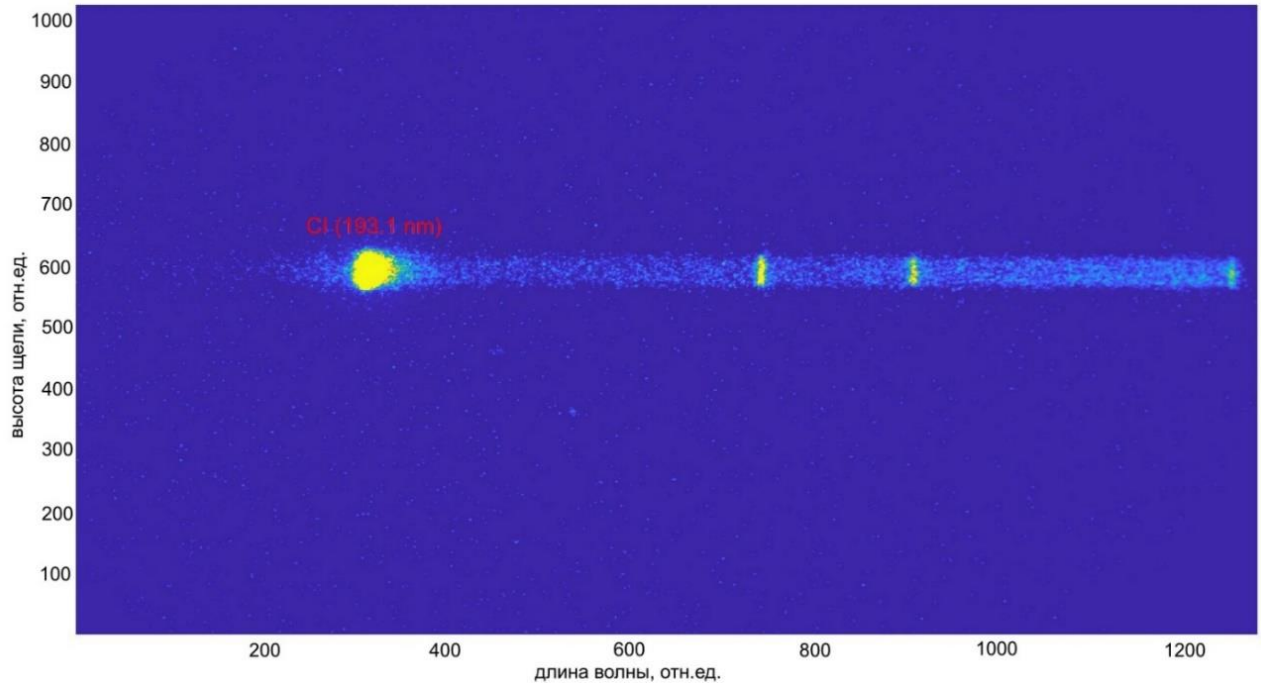


Рисунок 3.4.1 Исходная матрица данных детектора

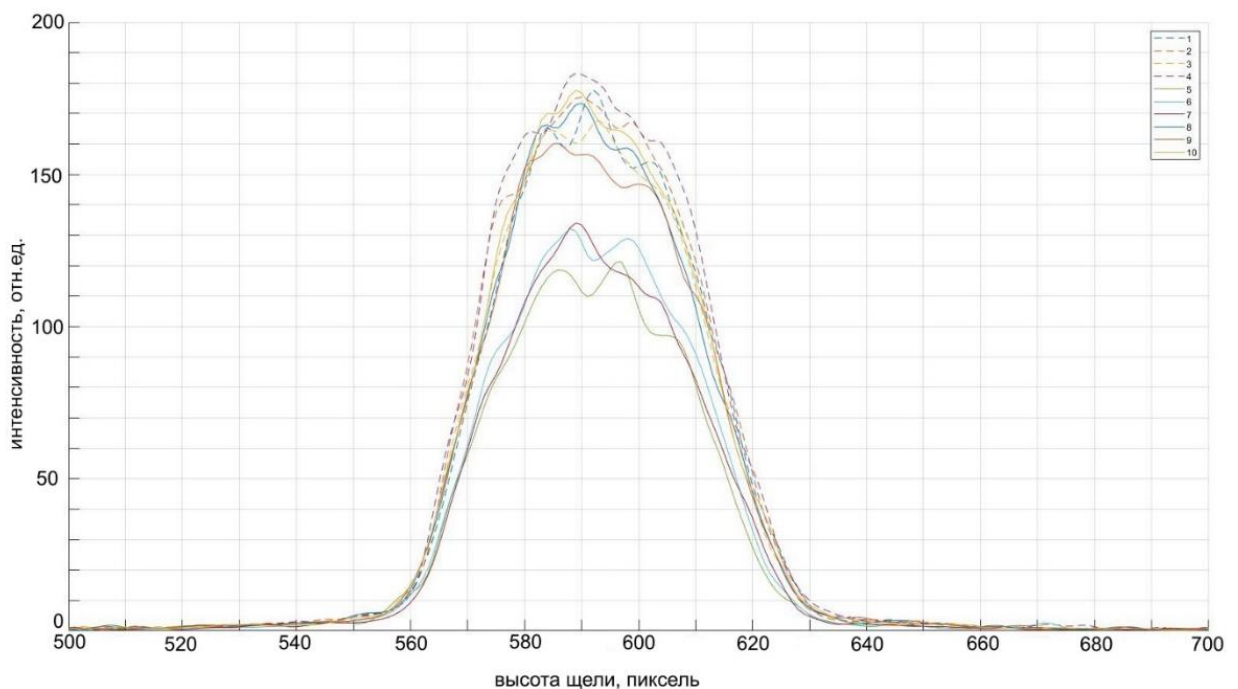


Рисунок 3.4.2 Усреднение интегральной интенсивности сигнала 10 измерений по высоте щели спектрометра.

Из рисунка 3.4.3 видно, что оптимальный диапазон регистрируемого сигнала по высоте щели находится в пределах 557-630 пикселей, при этом наблюдается значительное отличие интенсивности 5, 6, 7 измерений, обусловленное отсутствием оптимальной фокусировки лазерного излучения на поверхности волоса. На рисунке 3.4.4 представлены спектры линий углерода CI (193.1 нм) в плазме, генерируемой на поверхности волос импульсами длительностью 40 фс с учетом исключения 5, 6, 7 измерений.

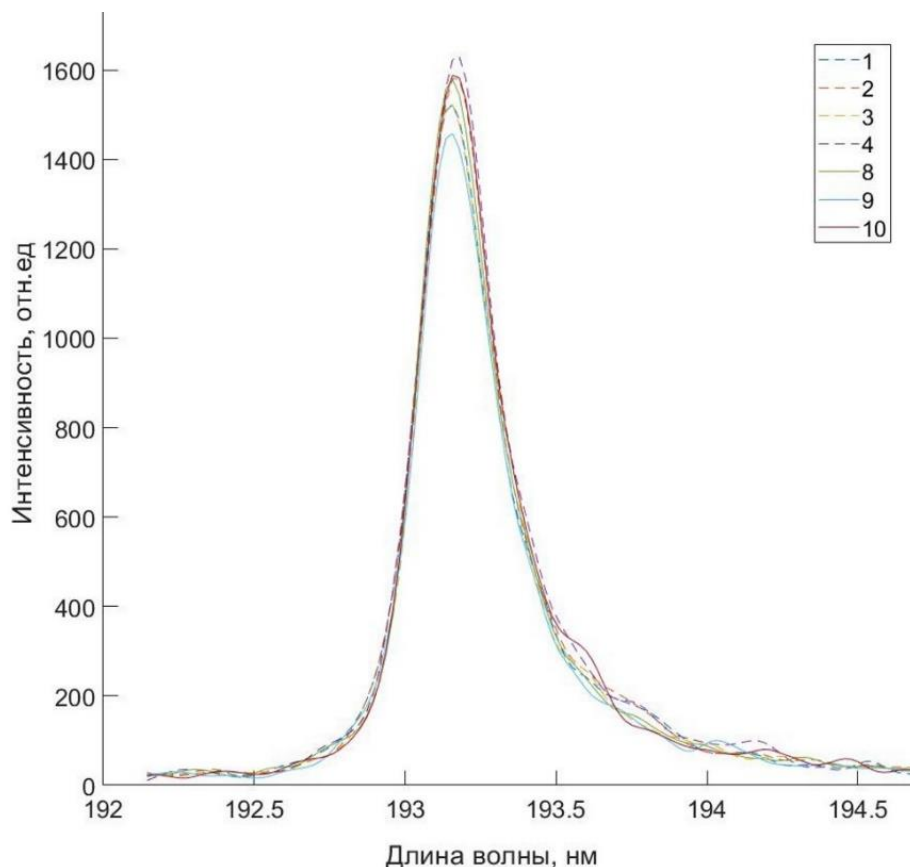


Рисунок 3.4.4 Спектры лазерной плазмы: эмиссионная линия углерода CI (193.1 нм).

На рисунке 3.4. 5 приведены зависимости интенсивности эмиссионных линий углерода CI (193.1 нм) от номера измерения N , квадратные маркеры – плазма генерировалась лазерными импульсами длительностью 650 фс, круглые маркеры – длительностью 40 фс, пунктирные линии – результат постобработки регистрируемого сигнала.

Воспроизводимость измерений (отклонение выборки измерений от арифметического среднего M) в ЛИС определяется следующим выражением [2]:

$$s = [\sum(x_i - M)^2 / (n - 1)]^{1/2}, \quad (3)$$

где x_i -выборка результатов, n -число измерений.

Исходя из полученных данных, усредненная интенсивность линии углерода C I (193.1 нм) в плазме, генерируемой на поверхности волос импульсами длительностью 650 фс: по 6 измерениям – 1476 отн.ед., воспроизводимость – 9,1%, по 11 измерениям – 1500 отн.ед., воспроизводимость – 15,3%.

Усредненная интенсивность линии углерода в плазме, генерируемой импульсами длительностью 40 фс на поверхности волос по 7 измерениям 1310 – отн.ед., воспроизводимость – 3,5%, по 10 измерениям – 1210 отн.ед., воспроизводимость – 13,7%.

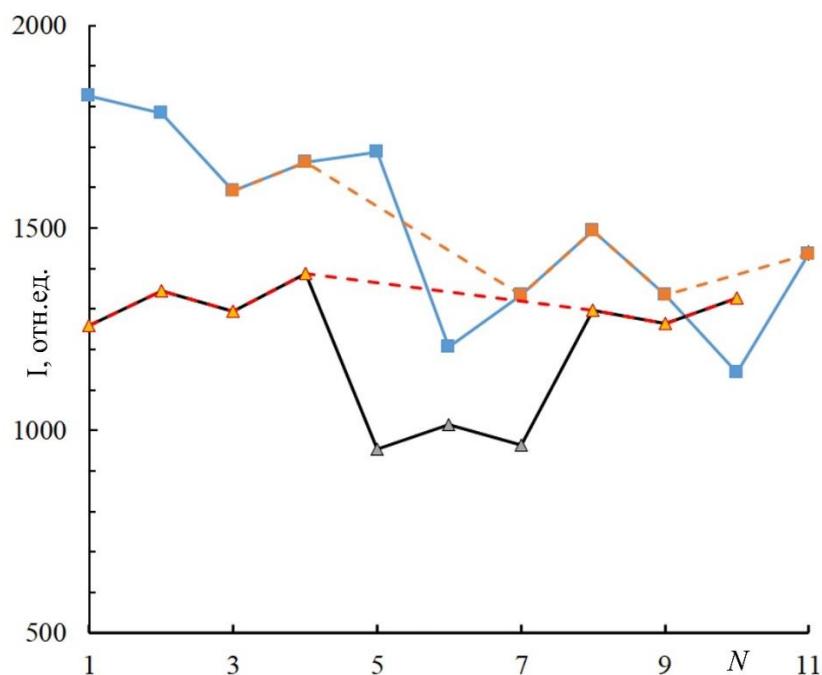


Рисунок 3.4.5 График зависимости интенсивности эмиссионных линий углерода C I (193.1 нм) от номера измерения N.

Таким образом показано, что без применения постобработки регистрируемого сигнала воспроизводимость измерений составляет 13,7% для плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью 40 фс и 15,3% для плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью 650 фс. Применение постобработки сигнала

позволило значительно улучшить воспроизводимость спектроопределений: в 3,9 раза для импульсов длительностью 40 фс и 1,68 раза для импульсов длительностью 650 фс.

Заключение

В работе впервые были получены следующие основные результаты:

1. В спектрах лазерной плазмы, генерируемой на поверхности одиночного человеческого волоса лазерными импульсами короткой и ультракороткой длительности регистрируются следующие основные эмиссионные линии химических элементов, необходимые для проведения анализа состояния обмена элементов в организме: С I (193.1, 247.8 нм), Zn I (213.8 нм), Zn II (202.5, 206.2 нм), Si I (251.6 нм), Mg I (285.2 нм), Mg II (279.6, 280.3 нм), Ca I (422,7 нм), Ca II (315.9, 317.9, 370.7, 373.6, 393.4, 396.8 нм), Al I (237,3 нм), Al II (358.7 нм), Na I (588.9, 589.6 нм), К I (404.5, 766.5 нм), Fe I (357.8, 373.9 нм), Sr II (421.6 нм), Cr I (520.5 нм), H (656.2 нм), N I (648.3 нм), O I (777.3 нм), P I (255.3 нм), Co I (340.9, 345.2 нм) и молекулярные спектры: C-N, N-H, C-H, C-C.

2. Увеличение энергии лазерных импульсов наносекундной длительности (9 нс) на длине волны 1064 нм с 5 до 50 мДж приводит к возрастанию в спектрах плазмы интенсивности эмиссионных линий кальция Ca I 422.7 (нм), Ca II 393.4, 396.8 (нм), магния Mg I 285.2 (нм), Mg II 279.6, 280.3 (нм), при этом рост интенсивности линий однократных ионов кальция не зависит от фокусного расстояния фокусирующей линзы в пределах 50 - 150 мм. Использование фокусирующей линзы с фокусным расстоянием 100 мм обеспечивает оптимальное соотношение сигнал/шум для определяемых элементов. Для качественного анализа магния и кальция и количественного анализа кальция в одиночном волосе достаточно энергии лазерного импульса 5 мДж с длительностью 9 нс, минимальное значение энергии лазерных импульсов для количественного анализа эмиссионных линий магния составляет 20 мДж при аналогичных условиях.

3. В плазме, генерируемой на поверхности волос ультракороткими лазерными импульсами, длительность свечения сплошного спектра составляет 50 – 70 нс, длительность свечения эмиссионных линий до 1,2 мкс (в зависимости от химического элемента и его эмиссионной линии), при этом для длительности импульса 40 фс наблюдается минимальный уровень сплошного спектра,

интенсивность которого не превышает интенсивности линий Ca I 422.7 нм, Ca II 393.4, 396.8 нм во всем временном диапазоне.

4. Измерение интенсивности эмиссионных линий в плазме, генерируемой при фокусировке лазерных импульсов с энергией 1 мДж и частотой повторения 100 Гц на поверхности одиночного волоса, с использованием техники временной селекции сигнала обеспечивает воспроизводимость 13,7% для плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью 40 фс и 15,3% для плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью 650 фс. Применение техники постобработки регистрируемого сигнала позволяет значительно улучшить воспроизводимость измерений: до 3,9 раза для импульсов длительностью 40 фс и до 1,68 раза для импульсов длительностью 650 фс.

Список литературы

1. Labutin T. A., Lednev V. N., Ilyin A. A., Popov A. M. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2016. – Vol. 31, No 1. – P. 90-118.
2. Cremers D. A., Radziemski L. J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. – John Wiley & Sons, 2013.
3. Голик С. С., Ильин А. А., Букин О. А., и др. Определение пределов обнаружения элементов в воде методом фемтосекундной лазерно-искровой спектроскопии // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2012. – Т. 79, № 3. – С. 485–489.
4. Ilyin A. A., Golik S. S. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of sea water // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 87. – P. 192-197.
5. Sarpe-Tudoran C, Assion A., Wollenhaupt M., Winter M., Baumert T. Plasma dynamics of water breakdown at a water surface induced by femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 88. – P. 261109-261109-3.
6. Голик С. С., Ильин А. А., Апексимов Д. В., Бабий М. Ю., Колесников А. В., Лисица В. В., Букин О. А. Спектрально-временные характеристики излучения водорода при фемтосекундном оптическом пробое на поверхности воды // *Оптика атмосферы и океана*. – 2014. – Т. 27, № 03. – С. 258-261.
7. Ilyin A. A., Golik S. S., Babiy M. Y., Biryukova Y. S., Lisitsa V. V., Burov D. V., Kulchin Y. N. Spectral and temporal characteristics of Ba I emission in femtosecond laser-induced breakdown on the surfaces of aqueous solutions // *Technical Physics Letters*. – 2017. – Vol. 43, № 9. – P. 860-862.
8. Golik, S. S., Ilyin A. A., Babiy M. Yu., Biryukova Yu. S., Lisitsa V. V., Bukin O. A. Determination of Iron in Water Solution by Time-Resolved Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // *Plasma Science and Technology*. – 2015. – Vol. 17, (11). – P. 975-978.

9. Zhang S., Zhenlin H., [et al.]. Quantitative analysis of mineral elements in hair and nails using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy // *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. – 2021. – Vol. 242. – P. 167067
10. Santosa M. C., Pereira F.M. Direct Analysis of Human Hair Before and After Cosmetic Modification Using a Recent Data Fusion Method // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 31. – No. 1. – P. 33-39.
11. Derakhshan Z., Mousavi S. J., Askari H. R. Hair analysis for diagnosis of addiction by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) // *Optics in the Life Sciences*. – 2017. – Vol. 17, № 5. – P. 661 – 667
12. Pashkovskaya I. D., Nechipurenko N. I., [et al.]. The chemical elements contents in the hair and blood of the patients with ischemic stroke // *Medical news*. – 2016. – No. 10. – P. 56–60.
13. Rehse S. J., Salimnia H., Miziolek A. W. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): an overview of recent progress and future potential for biomedical applications // *Journal of medical engineering & technology*. – 2012. – Vol. 36, № 2. – P. 77-89.
14. Копачевский В. Д., Кривошеева М. А., Боброва Л. А., Бойков В. Н., Астровская Г. И. Диагностика состояния человеческого организма по результатам анализа волос на лазерном анализаторе элементного состава LEA-S500 // *Поликлиника*. – 2015. № 6.
15. Полянская И. С. Нано-, микро-, милли-, и макроэлементы в функциональных продуктах. Технологии и продукты здорового питания // *Матер. междунар. конференции*. – М.: МГУПП, 2005. – С. 175.
16. Noack J., Hammer D. X., Noojin G. D., Rockwell B. A., Vogel A. Influence of pulse duration on mechanical effects after laser-induced breakdown in water // *J. Appl Phys.* – 1998. – Vol. 83. – P. 7488.
17. Sirven J. B., Bousquet B., Canioni L., Sarger L. Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – Vol. 59 (7). – P. 1033-1039.

18. Martin F., Mawassi F., Vidal I., et al. Spectroscopic Study of Ultrashort Pulse Laser-Breakdown Plasmas in Air // *Applied Spectroscopy*. – 2002. – Vol. 56, №11. – P. 1444.
19. Baudelet M., Guyon L., Yu J., et al. Femtosecond Time-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Detection and Identification of Bacteria: A comparison to the Nanosecond Regime // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 99. – P. 084701.
20. Демидов В. А., Скальный А. В. Оценка элементного статуса детей Московской области при помощи многоэлементного анализа волос // *Микроэлементы в медицине*. – 2001. – Т. 2, № 3. – С. 46.
21. Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека // М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век». – 2004. Р. – С. 216.
22. Скальный А. В., Быков А. Т. Эколого-физиологические аспекты применения макро- и микроэлементов в восстановительной медицине // Оренбург: РИК ГОУ ОГУ. – 2003.
23. Griem H. R. *Plasma Spectroscopy*. New York: McGraw-Hill, 1964.
24. Aragon C, Aguilera J. A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2008. – Vol. 63. – P. 893-916.
25. Eland K. L., Stratis D. N., Gold D. M., Goode S. R., Angel S. M. Energy Dependence of Emission Intensity and Temperature in a LIBS Plasma Using Femtosecond Excitation // *Appl. Spectrosc.* – 2001. Vol. 55. – P. 286–291.
26. Noack J., Vogel A. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1999. – Vol. 35, № 8. – P. 1156- 1167.
27. Kennedy P. K. A First-Order Model for Computation of Laser-Induced Breakdown Thresholds in Ocular and Aqueous Media. 1. Theory // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1995. – Vol. 31. – P. 2241–2249.
28. Cremers D. A., Radziemski L. J. *Laser Spectroscopy and its Applications*, Chapter 5, New York: Marcel Dekker, 1987.

29. Radziemski L. J. Cremers D. A. *Laser-Induced Plasmas and Applications*, Chapter 7, New York: Marcel Dekker, 1989.
30. Moenke-Blankenburg L. *Laser Micro Analysis*, New York: John Wiley, 1989.
31. Rusak D. A., Castle B. C., Smith B. W., Winefordner J. D. *Fundamentals and Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – 1997. – Vol. 27, № 4. – P. 257–290.
32. Song K., Lee Y.I., Sneddon J. *Applications of Laser-Induced Breakdown Spectrometry (LIBS)* // *J. Appl. Spectrosc. Rev.* – 2002. – Vol. 37. – P. 89–117.
33. Tognoni E., Palleschi V., Corsi M., Cristoforetti G. *Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches* // *Spectrochim. Acta.* – 2002. – Vol. 57. – P. 1115–1130.
34. Харитонов Ю.Я. *Аналитическая химия (аналитика): Учебник для вузов: В 2 т. Кн.2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Харитонов Юрий Яковлевич. - 4-е изд., стер. - М. : Высшая школа. – 2008. – С. 559.*
35. Отто М. *Современные методы аналитической химии* // М. Отто ; Пер.с нем. А.В.Гармаша. - 2-е изд., испр. - М. : Техносфера. – 2006. – С. 416.
36. Makarova N. M., Kulapina E. G. *New potentiometric screen-printed sensors for determination of homologous sodium alkylsulfates* // *Sensor. Actual. B-Chem.* – 2015, № 210. – P. 817-824.
37. Гуськов С., Бородзюк С. *Генерация ударных волн и образование кратеров в твердом веществе при кратковременном воздействии лазерного импульса* // *Квантовая электроника.* – 2004. – Том 34, № 11. – С. 989–1003.
38. Mazhukin I. V., Flamant G. *Optical breakdown in aluminum vapor induced by ultraviolet laser radiation* // *Microchem. J.* – 1994. – Vol. 50. – P. 413–433.
39. Гинзбург В. Л. *Распространение электромагнитных волн в плазме.* - М.: Наука. – 1967. – С. 254.

40. Multari R. A., Foster L. E., Cremers D. A., Ferris M. J. Effect of sampling geometry on elemental emissions in Laser-induced breakdown spectroscopy // *Appl. Spectr.* – 1996. – Vol. 50. – P. 1483-1499.
41. Eppler A. S., Cremers D. A., Hickmott D. D., Koskelo A. C. Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy // *Appl. Spectr.* – 1996. – Vol. 50. – P. 1175-1181.
42. Cremers D. A., Radziemski L. J., Loree T. R. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark // *Appl. Spectr.* – 1984. – Vol. 38. – P. 721-729.
43. Pichahchy A. E., Cremers D. A., Ferris M. J. Elemental analysis of metals ... using laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectr. Acta.* – 1997. – Vol. B52. – P. 25-39.
44. Braetter P., Biesalski H.K., Koehrl J., Schuemann K. Vitamine, Spurenelemente und Mineralstoffe. Praevention und Therapie mit Mikronaehrstoffen // Stuttgart: Thieme. – 2002. – С. 682–687.
45. Скальная М. Г., Нотова С. В. Макро- и микроэлементы в питании современного человека: экологофизиологические и социальные аспекты М.: РОСМЭМ. – 2004. – С. 310.
46. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2 т. – Москва.: Техносфера, 2004.
47. ПНД Ф 1.31.2004.01312 Методика выполнения измерений массовой концентрации общей ртути в волосах атомно-абсорбционным методом на анализаторе ртути РА-915+ с приставкой РП-91С. М-132-04. – СПб: ООО "Мониторинг". – 2004. – С. 13.
48. ПНД Ф 1.31.2015.2105 Методика измерений массовой доли токсичных элементов в биологических образцах атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией и прямым вводом проб. – М: ООО «Интерлаб». – 2015. – С. 18.

49. ПНД Ф 1.31.2008.04297 Биообъекты (волосы). Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций марганца, сурьмы и висмута. – НИЛ микропримесей Томского политехнического университета. – 2006. – С. 17.

50. ПНД Ф 1.31.2007.03911 Биообъекты (волосы, ткани). Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций хрома. – НИЛ микропримесей Томского политехнического университета. – 2007. – С. 15.

51. ПНД Ф 1.31.2004.01312 Методика выполнения измерений массовой концентрации общей ртути в волосах атомно-абсорбционным методом на анализаторе ртути РА-915+ с приставкой РП-91С. М-132-04. – СПб: ООО "Мониторинг". – 2004. – С. 13.

52. ПНД Ф 1.31.2015.2105 Методика измерений массовой доли токсичных элементов в биологических образцах атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией и прямым вводом проб. – М: ООО «Интерлаб». – 2015. – С. 18.

53. Nham, T., Taylor C. Cost-effective analysis of major, minor and trace elements in foodstuffs using the 4100 MP-AES // Agilent Application Note. – 2011. – Vol. 5990-8685EN.

54. Скальный А. В., Быков А. Т., Эколого-физиологические аспекты применения макро- и микроэлементов в восстановительной медицине // Гигиена и санитария. – 2016. – Том 95, № 6. – С. 533-537.

55. Орлова О. И., Савельева Е. И., Радилев А. С., [и др.] Применение биомониторинга для оценки характера и тяжести воздействия химического фактора., // Медицина труда и промышленная экология. – 2010. – № 12. – С. 28.

56. Исмаилова, Ш. Т., Махмудова Д. И., Салихова К. Ш. Сравнительный анализ содержания токсичных металлов в волосах и других биосубстратах человека // Микроэлементы в медицине. – 2009. – Т. 10, № 1–2. – С. 88.

57. Скальный, А. В. В. А. Демидов [и др.]. Содержание химических элементов в волосах детского населения москвы: связь с заболеваемостью // Микроэлементы в медицине. – 2016. – Т. 17, № 1. – С. 10.
58. Скальный А. В., Грабеклис А. Р., Демидов В. А., [и др.]. Связь элементного статуса населения центрального федерального округа с заболеваемостью часть 2. Эссенциальные и условно эссенциальные химические элементы // Микроэлементы в медицине. – 2012. – Т. 13. № 2. – С. 1.
59. Пупышев, А. А. Атомно- абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера. - 2009. – 784 с.
60. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. – М.: Техносфера. - 2013. – 624с.
61. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии: учебное пособие для вузов по специализации 011004 - Органическая химия / А. Т. Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаб. Знаний. - 2003. – С. 493.
62. Экман, Р. Масс-спектрометрия: аппаратура, толкование и приложения: базовый курс по основам масс-спектрометрии: от теоретических основ до тонкостей применения метода / Р. Экман, Е. Зильберинг, Э. Вестман-Бринкмальм, А. Край; под ред. А. Т. Лебедева [пер. с англ. П. С. Метальникова]. – М.: Техносфера. - 2013. – С. 352.
63. Лаваньини И. Количественные методы в масс-спектрометрии. – М.: Техносфера. – 2008. – С. 567.
64. Заикин В. Г. Основы масс-спектрометрии органических. – М.: 2001. – С. 400.
65. Коваленко В. ИЮ, Диденко Т. Л., Нестеров А. В. Идентификация веществ в смеси методом инфракрасной спектроскопии: методические указания. – Казань. - 2006. – С. 20.
66. Пиндюк Т. Ф., Чулкова И. Л. Методы исследования строительных материалов: метод. указания к лабораторным работам, – Омск: СибАДИ. – 2011. – С.60.

67. Кузнецова С. А., Батырева В. А. Основы рентгенофазового анализа : методические указания – Томск: Том. гос. ун-т, - 2006. – С. 25.
68. Основы растровой электронной микроскопии, использование РЭМ в процессе электронной литографии: метод. указания к лабораторным работам по диагностике материалов [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 2013. – Режим доступа: <http://docplayer.ru/425419-Osnovy-rastrovoy-elektronnoy-mikroskopii-ispolzovanie-rem-vprocesse-elektronnoy-litografii.html>.
69. Андерхальт Р., П. Анзалоне П., Апкариан Р., [и др.]; Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. методы и применение. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. - 2016. – С. 582.
70. Боровский А. В., Акушев А. С., Голик С. С. Улучшение воспроизводимости измерений в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии волос человека при постобработке регистрируемого аналитического сигнала // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 8 (122), С. 1-7.
71. Голик С. С., Майор А. Ю., Лисица В. В., Толстоногова Ю. С., Ильин А. А., Боровский А. В., Букин О. А. Пределы обнаружения химических элементов в водном аэрозоле в филаментно-индуцированной эмиссионной спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии. – 2021. – Т. 88. – №. 2. – С. 275-281.
72. Проценко Д. Ю., Голик С. С., Майор А. Ю., Ильин А. А., Боровский А. В., Букин О. А. Разработка метода лазерной искровой спектроскопии для задач геологоразведки и экологического мониторинга водных сред в режиме реального времени // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. - 2021. - № 1. - С. 112–119.
73. Голик С. С., Лисица В. В, Майор А. Ю., Ильин А. А., Толстоногова Ю. С., Боровский А. В., Проценко Д. Ю, Бабий М. Ю. Спектрально-временные характеристики эмиссионных линий натрия при филаментации лазерных импульсов фемтосекундной длительности в атмосферном аэрозоле // Международный научно-исследовательский журнал. – 2019. – Т. 89. – С. 6-10.

74. Golik S. S., Ilyin A. A., Proschenko D. Yu., Mayor A. Yu., Tolstonogova Yu. S., Babiy M. Yu., Borovsky A. V., Agapova T. M., Lisitsa V. V., Golik N. N., Kulchin Yu. N., Bukin O. A. Contours of spectral lines and temporal characteristics of emission spectra in plasma of optical breakdown generated by single femtosecond laser pulses on surface of water solutions // Proceedings of SPIE. – 2018. – Vol. 10833. – P. 108336L.
75. Borovskiy A. V., Tolstonogova Yu. S., Lisitsa V. V., Mayor A. Yu., Golik S. S. Temporary dynamics of sodium emission lines intensity at filamentation of laser pulses in aqua aerosol // Proceedings of SPIE. – 2020. - Vol. 11560. – P. 1156021-5
76. Tolstonogova Yu. S., Golik S. S., Lisitsa V. V., Mayor A. Yu., Ilyin A.A., Borovskiy A. V. Determination of opportunities for detecting chemical elements in aqueous aerosol in filament-induced emission spectroscopy // Proceedings of SPIE. - 2020. – Vol. 11560. – P. 115604I.
77. Golik S. S., Tolstonogova Yu. S., Proschenko D. Y., Mayor A. Y., Borovskiy A. V., Babiy M. Y., Lisitsa V. V. Underwater LIBS spectrometer for analysis of sea water and bottom sediments on the continental shelf. // Proceedings of SPIE . – 2019. - Vol. 1120868. – P. 1120868-5
78. Golik S. S., Ilyin A. A., Proschenko D. Yu., Mayor A. Yu., Tolstonogova Yu. S., Babiy M. Yu., Borovsky A. V., Agapova T. M., Lisitsa V. V., Golik N. N., Kulchin Yu. N., Bukin O. A. Investigation of the spectral and temporal characteristics of plasma radiation in the case of breakdown on the surface of Ca aqueous solutions generated by femtosecond laser pulses // Proceedings of SPIE. – 2019. – Vol. 11024. - P. 110240L.
79. Tolstonogova Yu. S., Proschenko D. Y., Golik S. S., Mayor A. Y., Tolstonogov A. Y., Borovsky A. V. Development of the underwater spectrometer for in-situ chemical analysis of seawater by laser induced breakdown spectroscopy// Proceedings of SPIE. – 2019. – Vol. 11560. – P. 115604I
80. Tolstonogova Yu., Golik S., Ilyin A., Babiy M., Lisitsa V., Borovsky A., Method of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy for monitoring the seawater elemental composition // Proceedings of SPIE. – 2018. – Vol. 10833. – P. 108336T.

81. Golik S. S., Lisitsa V. V., Mayor A. Yu., Shmirko K. A., Tolstonogova Yu. S., Borovsky A. V., Babiy M. Yu., Proschenko D. Y. Lidar sensing atmosphere by gigawatt femtosecond laser pulses in the continent-ocean transition zone // Proceedings of SPIE. – 2018. – Vol. 10791. – P. 107910G.

82. Golik S. S., Ilyin A. A., Biryukova Yu. S., Babiy M. Yu., Proschenko D. Yu., Borovsky A. V. Investigation of emission lines excitation efficiency in femtosecond plasma generated on the surface of chemical elements water solution // Proceedings of SPIE. – 2017. – Vol. 10466. – P. 1046644.

83. А. Ю. Майор, С. С. Голик, А. В. Боровский, В. В. Лисица, М. Ю. Бабий, А. С. Акушев Анализ человеческих волос методом лазерной искровой спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022

84. U.S. National institute of standards and technology. - URL: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html> (дата обращения 2020-07-09).