

ДВУХИМПУЛЬСНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР С АХРОМАТИЧЕСКОЙ ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ

Е.С. Воропай¹⁾, Д.С. Тарасов^{1), 2)}, К.Ф. Ермалицкая¹⁾,
М.П. Самцов²⁾, К.А. Шевченко²⁾, А.А. Кирсанов¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, dmitrij-tarasov@list.ru

²⁾Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем
им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь

Разработан и изготовлен лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр (ЛАЭМС) с ахроматической оптической схемой для научно-исследовательских и учебных целей. Новый спектрометр отвечает всем требованиям, предъявляемым к аппаратуре для лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии, а также обладает рядом преимуществ, обусловленных особенностями конструкции и технических характеристик компонентов ЛАЭМС. В качестве источника возбуждения спектрометр включает в себя два YAG:Nd-лазера с накачкой полупроводниковыми матрицами лазерных диодов с регулируемой энергией (от 0 до 100 мДж) и интервалом между импульсами (от 1 до 100 мкс), средняя длительность импульсов ≈ 15 нс. ЛАЭМС позволяет проводить исследования с использованием как одноимпульсного, так и двухимпульсного режима лазерной абляции и возбуждения эмиссионных спектров. Спектры плазмы регистрируются с помощью полихроматора-спектрометра со спектральным диапазоном 190-800 нм и разрешением 0.1 нм.

Ключевые слова: лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия; сдвоенные импульсы; спектрометр.

DUAL-PULSE LASER ATOMIC-EMISSION SPECTROMETER WITH ACHROMATIC OPTICAL SYSTEM

Eugene Voropay¹⁾, Dmitri Tarasau^{1), 2)}, Ksenia Ermalitskaia¹⁾,
Michael Samtsov²⁾, Konstantin Shevchenko²⁾, Alexander Kirsanov¹⁾

¹⁾Belarusian State University,

4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, dmitrij-tarasov@list.ru

²⁾Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University,
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus

We developed and manufactured a laser atomic emission multichannel spectrometer (LAEMS) with an achromatic optical scheme for research and educational purposes. The new spectrometer fits all the requirements for equipment for laser-induced breakdown spectroscopy and also has a number of advantages due to the design and technical characteristics of its components. As an excitation source, the spectrometer includes two Nd:YAG lasers pumped by semiconductor laser diode arrays, with adjustable energy (from 0 to 100 mJ) and pulse interval (from 1 to 100 μ s); the average pulse duration ≈ 15 ns. LAEMS permits to carry out studies using both single-pulse and double-pulse laser ablation and excitation of emission spectra. A polychromator-spectrometer with a spectral range of 190-800 nm and a resolution of 0.1 nm is used for registration of plasma spectra.

Keywords: laser induced breakdown spectroscopy; double laser pulses; spectrometer.

Введение

Сегодня потребность в эффективных и оперативных аналитических методах остается на высоком уровне. Бурное развитие медицины и биотехнологий в течение последних десятилетий создают новый запрос на современные спектрально-аналитические методы и оборудование. Здесь могут оказаться востребованными

методы, которые хорошо показали себя в других областях. Лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ (laser-induced breakdown spectroscopy) обеспечивает высокую чувствительность, оперативность и возможность проведения исследования с пространственным разрешением различных образцов на содержание различных эле-

ментов [1]. К преимуществам данного метода относятся применимость к широкому классу веществ, возможность анализа, в том числе дистанционного, как твердотельных образцов, так и объектов в жидкой фазе, малые количества вещества, необходимые для анализа (10^{-10} - 10^{-11} г), незначительная деструкция поверхности (диаметр кратера ≤ 100 мкм, толщина испаряемого слоя – от десятых долей мкм), отсутствие предварительной механической и химической подготовки поверхности [2]. Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия применяется для исследования биообъектов (растений, лишайников, образцов биологических жидкостей и тканей человека и животных), промышленных изделий (анализ как сырья, так и готовой продукции), предметов искусства, ювелирных изделий, артефактов, строительных материалов [2-4].

На кафедре лазерной физики и спектроскопии БГУ совместно с лабораторией спектроскопии НИИ Прикладных физических проблем БГУ и Центром «Лазерная техника и технологии» Института физики НАН Беларуси разработан и изготовлен лазерный атомно-эмиссионный спектрометр (ЛАЭМС), в котором использованы оригинальные принципиальные и схемные решения, позволяющие повысить его эксплуатационные характеристики.

Принцип работы и особенности оптической схемы

Общий принцип получения спектров с использованием лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии – регистрация с помощью полихроматорного спектрометра свечения плазмы, которая образуется при взаимодействии лазерного импульса с поверхностью образца. В двухимпульсной ЛАЭМС каждый импульс из пары сдвоенных импульсов имеет свое назначение. Первый импульс взаимодействует с поверхностью мишени; в результате образуется плазма, содержащая не только возбужденные атомы и ионы, но и частицы исследуемого вещества в жидкой

и твердой фазах. Второй лазерный импульс взаимодействует с плазмой, дополнительно возбуждая ее и испаряя жидкие капли и твердые частицы.

Оптическая схема спектрометра представлена на рис. 1.

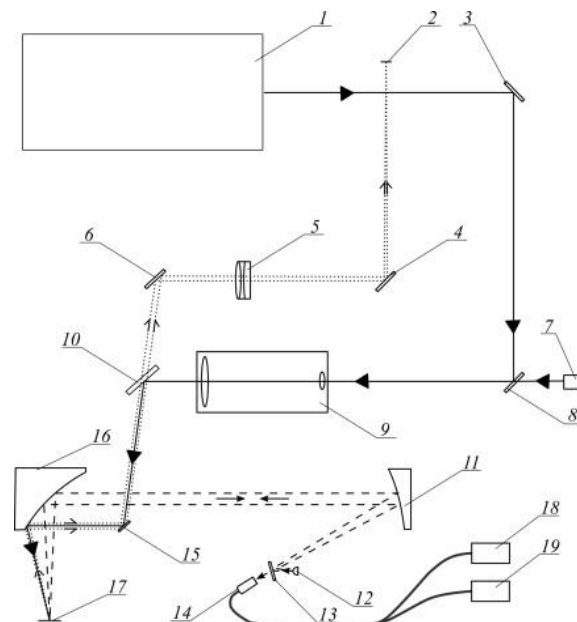


Рис. 1. Оптическая схема ЛАЭМС: 1 – двухимпульсный лазер; 2 – видеокамера; 3, 4, 6, 15 – не-селективные плоские зеркала; 5 – изображающий объектив (наблюдательный канал); 7 – прицельный лазер; 8 – селективное плоское зеркало; 9 – телескоп; 10 – полупрозрачное плоское зеркало; 11 – параболическое зеркало (внеосевой угол 30°); 12 – светодиод подсветки; 13 – плоское зеркало (нормально убрано, ставится при необходимости подсветки объекта); 14 – вход оптоволокон (к спектрометру); 16 – параболическое зеркало (внеосевой угол 90°); 17 – объект; 18, 19 – полихроматоры-спектрометры

Fig. 1. Optical scheme of LAEMS: 1 - dual-pulse laser; 2 - video camera; 3, 4, 6, 15 - non-selective flat mirrors; 5 - imaging lens (observation channel); 7 - sighting laser; 8 - selective flat mirror; 9 - telescope; 10 - semi-transparent flat mirror; 11 - parabolic mirror (off-axis angle 30°); 12 - backlight LED; 13 - flat mirror (normally removed, placed if necessary to illuminate the object); 14 - fiber optic input (to the spectrometer); 16 - parabolic mirror (off-axis angle 90°); 17 - object; 18, 19 - polychromator spectrometers

В качестве источника возбуждения использован твердотельный лазер с полупроводниковой накачкой. Использование полупроводниковой накачки вместо накачки импульсными лампами позволяет существенно увеличить ресурс системы и

повысить стабильность выходных характеристик. Лазер содержит два излучателя и обеспечивает генерацию сдвоенных импульсов длительностью не более 15 нс с длиной волны 1064 нм с варьируемым в пределах 1-100 мкс интервалом с энергиями до 100 мДж при частотах следования пар до 10 Гц. Лазерное излучение можно сфокусировать в любой точке жидкой, газообразной или твердой пробы. В последнем случае это позволяет проводить не только интегральный анализ, но и получать информацию о пространственном распределении химических элементов в образце. При использовании двухимпульсного лазера для анализа биологических образцов процессы пробоподготовки и анализа могут быть объединены в едином цикле. К достоинствам лазерного испарения и возбуждения спектров вещества можно отнести высокую локальность отбора пробы, малые, до 10^{-8} г, количества вещества, испаряемого за один импульс, слабую зависимость процесса испарения от физико-химических свойств, возможность осуществлять анализ без какой-либо специальной химической или механической обработки образцов, применимость метода к широкому классу веществ. Отдельно следует отметить возможность проводить лазерный спектральный анализ образцов послойно с шагом до 0.05 мкм, а размер анализируемой поверхности образца может составлять величину от 10 мкм.

Для реализации возможности точно определить на поверхности образца зоны для исследования и обеспечения проведения лазерного спектрального анализа образцов послойно с шагом до 0.05 мкм необходимо обеспечить визуальное наблюдение. Для этих целей предусмотрена оптико-механическая схема микроскопа. Визуальный канал, состоящий из поворотных зеркал, объективов и Web-камеры, служит для выбора точного местоположения воздействия лазерного луча на образец и визуализации результатов лазерного воздействия. Канал наблюдения

дает увеличенное в 3.5 раза изображение поверхности образца на монитор персонального компьютера. Поле зрения на мониторе персонального компьютера соответствует исследуемой области размером 1.0×1.2 мм, разрешение при этом составляет не менее 30 мкм. В камере образцов находится предметный столик с держателями, позволяющими фиксировать образцы в определенном положении. Программное обеспечение лазерного спектрометра позволяет перемещать предметный столик с закрепленным образцом вдоль осей X (влево-вправо) и Z (вверх-вниз). Анализируя изображения, получаемые с помощью Web-камер, можно точно задавать положение точки воздействия лазерного излучения на образец.

При разработке оптической системы вместо рефрактивных объективов использованы зеркальные (внеосевые параболюиды). Это обеспечило ахроматичность всей системы фокусировки лазерного излучения на объекте, а также системы светосбора и ввода в оптоволоконный вход полихроматоров излучения плазмы. Важность устранения хроматической аберрации вызвана необходимостью соответствия относительных интенсивностей различных спектральных линий в излучении плазмы.

Для регистрации спектров плазмы используются спектрометры с регистрацией на ПЗС-линейке на основе полихроматора SDH-1 (ЗАО «СОЛАР Лазерные Системы»): спектральный диапазон 190-800 нм, разрешение 0.1 нм при ширине одновременно регистрируемого спектрального интервала не менее 130 нм).

Разработано специальное программное обеспечение (ПО), которое управляет всеми узлами ЛАЭМС и осуществляет основные функции предварительной обработки, анализа и отображения спектральных данных. Среди основных достоинств ПО ЛАЭМС следует отметить встроенную базу данных спектральных линий, на основании которой могут быть созданы методики качественного и количественно-

го элементного анализа образцов с количеством определяемых химических элементов до 50. А также возможность независимой программной установки энергии импульсов двухимпульсного лазера (от 0 до 100 мДж).

Новый спектрометр разрабатывался с учетом потребностей аналитической аппаратуры в медицине и биотехнологиях. Он может использоваться для определения состава элементов в биологических жидкостях (кровь, плазма крови, сыворотка и др.) и тканях [5]. Интенсивные характеристические линии ряда макроэлементов (марганец, углерод и др.) и микроэлементов (марганец, селен, кобальт, цинк и др.) расположены в ультрафиолетовой области спектра. Это обстоятельство учтено при разработке оптической системы спектрометра, который позволяет регистрировать эмиссионные спектры в диапазоне 190-800 нм.

Заключение

Разработана схема и создан образец лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра для исследований в области атомной спектроскопии. Использование двухимпульсного лазера с полупроводниковой накачкой вместо накачки импульсными лампами позволяет существенно увеличить ресурс системы и повысить стабильность выходных характеристик. Благодаря этому новый спектрометр становится доступным не только для научных задач, но и для использования в учебных практикумах. Другое принципиальное схемное решение лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра — использование зеркальных объективов (внеосевых параболоид) вместо рефрактивных. Это обеспечивает ахроматичность системы фокусировки лазерного излучения на объекте и системы светосбора и ввода излучения плазмы в оптоволоконный вход спектрометров. Технические параметры разработанного спектрометра соответствуют характеристикам современных мировых

установок для лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии с двухимпульсным возбуждением.

Библиографические ссылки

1. Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and Applications. Cambridge: University Press; 2006. 620 p.
2. Grifoni E., Legnaioli S., Lezzerini M., Lorenzetti G., Pagnotta S., Palleschi V. Extracting Time-Resolved Information from Time-Integrated Laser-Induced Breakdown Spectra. *Journal of Spectroscopy* 2014; 2014: 1-5.
3. Voropay E.S., Ermalitskaia K.F., Ermalitskii F.A. Kinetics of alloy emission spectra with double-pulse laser ablation. *Journal of Applied Spectroscopy* 2019; 86(2): 294-299.
4. Баззал Х., Фадаиян А.Р., Зажогин А.П. Исследования процессов образования нитрида алюминия в плазме в зависимости от угла падения двоекных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха. *Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика*. 2017; (1): 34-42.
5. Патапович М.П., Пашковская И.Д., Нечипуренко Н.И., Булойчик Ж.И., Зажогин А.П. Интегральная и ретроспективная оценка содержания макро- и микроэлементов в образцах волос методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии. *Вестник БГУ. Серия 1*. 2015; (3): 14-20.

References

1. Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and Applications. Cambridge: University Press; 2006. 620 p.
2. Grifoni E., Legnaioli S., Lezzerini M., Lorenzetti G., Pagnotta S., Palleschi V. Extracting Time-Resolved Information from Time-Integrated Laser-Induced Breakdown Spectra. *Journal of Spectroscopy* 2014; 2014: 1-5.
3. Voropay E.S., Ermalitskaia K.F., Ermalitskii F.A. Kinetics of alloy emission spectra with double-pulse laser ablation. *Journal of Applied Spectroscopy* 2019; 86(2): 294-299.
4. Bazzal Kh., Fadaeian A.R., Zajogin A.P. Investigation into the formation processes of aluminium nitride in the plasma depending on the incidence angle of double laser pulses onto the target of d16t aluminium alloy in the air. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017; (1): 34-42. (In Russian).
5. Pataпович M.P., Pashkovskaya I.D., Nechipurenko N.I., Buloychik Zh.I., Zazhogin A.P. Integral and retrospective evaluation of the contents of macro- and microelements in hair samples by atomic emission multichannel spectrometry. *Vestnik BGU. Seriya 1*. 2015; (3): 14-20. (In Russian).