
ИХТИОЛОГИЯ. ЭКОЛОГИЯ

УДК 53

Е.Н. Бауло, Л.В. Кучеренко, И.М. Слабженникова, С.Н. Мухина

Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет,
690087, г. Владивосток, ул. Луговая, 52б

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЛАЗЕРНОЙ ИСКРОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ВОДНЫХ АКВАТОРИЙ МАРИХОЗЯЙСТВА

Представлены экспериментальные исследования элементного состава морской воды с использованием метода лазерной искровой спектроскопии. Цель исследований – выбор оптимальных методик возбуждения лазерной плазмы на поверхности воды. Рассмотрены методики многоимпульсного возбуждения лазерной плазмы, возбуждение лазерными импульсами наносекундной и фемтосекундной длительности. Определены пределы обнаружения некоторых химических элементов с использованием этих методик.

Ключевые слова: метод лазерной искровой спектроскопии, водные акватории, марихозайство, объекты аквакультуры, пределы обнаружения, лазер, плазма, наносекундная длительность, фемтосекундная длительность.

E.N. Baulo, L.V. Kucherenko, I.M. Slabzhennikova, S.N. Muhina

THE OPPOTUNITIES OF APPLICATION OF THE LASER SPARK SPECTROSCOPYS METHOD IN THE ENVIRONMENTAL MONITORING OF WATER BASINS IN THE MARINE FARMING

The article is devoted to experimental investigations of elemental composition of sea water using laser spark spectroscopy. The aim of investigations is the choice of the optimum excitation laser plasma on the surface of the water The detection limits of some chemical elements using these techniques. The ways of multipulsural laser plazma's excitation, the excitation of laser impuls with nanosecond's and femtosecond's duration were observed. The limits of some chemical elements were determed by application of above methods.

Key words: method of laser spark spectroscopy, water areas, marine farming, objects of aquaculture, limit of detection, laser, plasma, nanosekundnaâ, duration of femtosecond duration.

Введение

В нашей стране в новых социально-экономических условиях начинается возрождение марикультуры, и в ближайшее время ожидается ее бурный рост. Развитие аквакультуры должно быть направлено на развитие водного животноводства и водного растениеводства на морских и пресноводных акваториях прибрежных территорий Российской Федерации с целью удовлетворения потребностей населения в ценной продукции из гидробионтов оздоровительно-лечебного свойства, обеспечения сбалансированности питания и поддержания стабильной эксплуатации водных биоресурсов.

К экологическим проблемам марикультуры относятся:

- обеспечение экологической безопасности выращиваемых объектов аквакультуры;
- отсутствие научно обоснованной оценки воздействия плантаций марикультуры на водные акватории.

Марикультура оказывает на окружающую среду негативное воздействие метаболитами выращиваемых гидробионтов, остатками кормов, техническими конструкциями, токсическими веществами, нарушением структуры биоценозов и экосистем. Это может привести к возникновению заболеваний в марихозьяствах и прилежащих водах. Очевидная полезность морских ферм для человека может обернуться необратимыми последствиями для окружающей природы, с чем уже столкнулись мариводы Китая. В настоящий момент неизвестна степень экологической опасности плантаций марикультуры для различных природных условий дальневосточных морей и не разработана система ограничений и рекомендаций в этой области.

Обеспечение экологической безопасности выращиваемых объектов аквакультуры тесным образом связано с разработкой новых методов оперативного экологического мониторинга водных акваторий.

Современный уровень мониторинга водных акваторий предполагает разработку методов контроля качества воды, который осуществляется оперативно и в различных пространственных масштабах: от микромасштабов, внутри которых происходит определение концентрации веществ загрязнителей, или мониторинг состояния клеток водорослей (фитопланктона), до макромасштабов (климатических масштабов), где осуществляется мониторинг за динамикой и пространственным распределением веществ, представляющих угрозу для экологии (нефтяных загрязнений, выбросов веществ с различных производств и т.д.), а также за состоянием морских экосистем (фитопланктонных сообществ).

Актуальность данной работы по исследованию качества водных акваторий в местах выращивания объектов аквакультуры вызвана необходимостью разработки и внедрения в практику водоохраных мероприятий новейших лазерных технологий. Одним из решающих факторов качества воды является наличие в ней предельно допустимых концентраций (ПДК) химических элементов, превышение которых переводит химические элементы в разряд загрязнителей водных бассейнов. Элементы-загрязнители тормозят естественные процессы самоочищения водоемов, поэтому необходимо определять их содержание и качественно, и количественно. Число контролируемых показателей качества воды колеблется от 33 до 99 [1]. Среди них важными являются показатели, связанные с концентрациями тяжелых металлов, превышение которых приводит к необратимым процессам в гидросфере. Проведение оперативного контроля загрязнения водных акваторий позволит проводить оценку пространственно-временной изменчивости содержания элементов-загрязнителей в различных временных и пространственных масштабах, что обеспечит высокий уровень автоматизации сбора данных. Последнее обстоятельство является особенно важным для использования математических моделей при прогнозировании динамики загрязнения водных бассейнов в местах выращивания объектов аквакультуры.

Результаты и их обсуждение

В работе обсуждаются возможности наиболее перспективного из существующих на настоящее время лазерных методов, предназначенных для исследования жидких сред – методов лазерной искровой спектроскопии (ЛИС). Существует довольно широкий круг задач, где использование этого метода позволяет получать результаты на новом качественном уровне. К таким задачам следует отнести прежде всего те, при решении которых необходимо осуществлять одновременный контроль за химическим составом исследуемых объектов и параметрами, характеризующими их состояние или их изменение под воздействием внешних процессов (включая антропогенные воздействия).

Морские экосистемы обладают широким спектром физических, химических и биологических механизмов, посредством которых загрязняющие вещества могут быть выведены из нее без серьезных нарушений биогеохимических циклов элементов и изменений биоты. Но когда концентрации загрязняющих веществ в среде достигают уровня, превос-

ходящего ассимиляционную емкость экосистемы, они начинают влиять на выживаемость, репродуктивную способность, рост и двигательную способность гидробионтов.

Контроль экологического состояния природных морских экосистем также носит сложный, многоступенчатый характер. Главной особенностью организации такого контроля является необходимость проведения его в несколько этапов, которых в простейшем случае может быть два – оперативный и аналитический. Метод ЛИС, обладая оперативными качествами, должен использоваться для решения широкого круга экологических задач, в частности, для экологического мониторинга водных сред в местах воспроизводства аквакультур.

При применении оптических технологий решаются несколько взаимосвязанных задач:

- проведение натурального гидрооптического эксперимента с целью изучения пространственно-временной структуры световых полей в изучаемой акватории и измерение вторичных оптических характеристик морской воды;

- решение обратной задачи восстановления первичных гидрооптических характеристик морской среды по результатам такого эксперимента;

- переход от пространственно-временного распределения первичных гидрооптических характеристик морской среды к соответствующему распределению ее интегральных океанологических и экологических характеристик на основе использования соответствующих алгоритмов восстановления;

- оценка экологической обстановки в контролируемой акватории на основе восстановленного по результатам натуральных гидрооптических исследований распределения интегральных экологических характеристик морской среды [2].

Таким образом, использование современных оптических методов экологических исследований позволяет осуществлять экспрессный экологический контроль состояния морской среды в местах интенсивных техногенных воздействий. К этим методам относится и метод ЛИС, но первоначально чувствительность этого метода не позволяла использовать его для решения прикладных задач, связанных с оперативным определением элементного состава водных сред.

Границы диапазонов концентраций каждого элемента целесообразно устанавливать отдельно для океанических и морских условий, поскольку пределы колебаний и причины изменчивости содержания металлов в пелагиали океана и в морских бассейнах различны.

При установлении морских ПДК широко используется и традиционный токсикологический метод, основанный на результатах экспериментальных поисков границ между токсическими, пороговыми и недействующими концентрациями токсичных веществ для разных видов, групп и стадий развития гидробионтов.

Токсический эффект рассматривается как результат взаимодействия трех факторов: организма, совокупности организмов, количества токсичных веществ и времени. Изучают зависимость токсического эффекта от концентрации при фиксированном времени и изменении токсического эффекта во времени при определенной концентрации вредного вещества в среде. По полученным результатам, кроме токсичных пороговых и максимально недействующих (подпороговых) концентраций, определяют еще LC_{50} – уровень, вызывающий летальный исход для 50 % организмов в острых опытах длительностью от 2 до 96 ч, и EC_{100} – уровень смертельных концентраций в острых опытах.

По данным табл. 1 виден значительный размах диапазонов пороговых и токсичных концентраций для большинства групп морских организмов [2]. В этом проявляются особенности группового реагирования гидробионтов на токсичные вещества различного происхождения.

Повышенной чувствительностью к действию токсичных веществ обладают планктонные ракообразные с их способностью к накоплению большого количества загрязняющих примесей вследствие фильтрационного механизма питания.

Таблица 1

Значения токсичных (числитель) и пороговых (знаменатель) концентраций (мкг/л) различных загрязняющих веществ в морской среде для основных групп морских организмов

Table 1

Toxic values (numerator) and threshold (denominator) concentrations (mg/l) of different pollutants in the marine environment for the major groups of marine organisms

Группы организмов	Ртуть	Кадмий	Свинец	Медь	Цинк	Мышьяк	Растворенные нефтепродукты	ДДТ, ПХБ и др.	Детергенты
Одно-клеточные водоросли	$\frac{10^{-1}-10^3}{10^{-1}-10}$	$\frac{10-10^3}{10-10^2}$	$\frac{10-10^2}{10-10^2}$	$\frac{10-10^3}{1-10}$	$\frac{10^2-10^4}{10^2-10^3}$	$\frac{10^3}{10^2-10^3}$	$\frac{10^2-10^6}{10-10^5}$	$\frac{10^2-10^2}{10^2-1}$	$\frac{10^3-10^6}{10^2-10^5}$
Макрофиты	$\frac{10-10^4}{10}$			$\frac{10-10^5}{10}$	$\frac{10^2-10}{-}$		$\frac{10^5-10^7}{10^6-10^7}$		$\frac{10^3-10^5}{10^3-10^5}$
Простейшие	$\frac{-}{1-10}$		$\frac{10^{-1}-10^3}{10^{-1}-10}$	$\frac{10-10^5}{-}$	$\frac{10^2-1}{-}$				
Ракообразные	$\frac{10^{-1}-10^4}{10^2-1}$	$\frac{10-10^4}{10-10^2}$	$\frac{10^2-10}{10}$	$\frac{1-10^5}{10^5}$	$\frac{10-10^5}{10-10^2}$		$\frac{10^2-10^8}{10-10^5}$	$\frac{10^2-10^2}{10^2-1}$	$\frac{10^3-10^6}{10^3-10^4}$
Моллюски	$\frac{1-10^4}{1-10^4}$	$\frac{10^2-10^4}{10-10^2}$	$\frac{10^3}{-}$	$\frac{10-10^4}{10-10^2}$	$\frac{10-10^2}{10^2}$		$\frac{10^2-10^8}{10^3-10^7}$	$\frac{10-10^4}{1-10^3}$	$\frac{10^2-10^6}{-}$
Черви	$\frac{1-10^4}{-}$	$\frac{10^3-10^5}{10^3}$	$\frac{10^2-10^5}{10^2-10^4}$	$\frac{10^2-10^4}{10-10^2}$	$\frac{10-10^4}{10-10^2}$				$\frac{10^2-10^4}{-}$
Рыбы	$\frac{1-10^4}{10^{-1}-10}$	$\frac{10^2-10^4}{10-10^2}$	$\frac{10-10^5}{10-10^2}$	$\frac{10-10^3}{10-10^2}$	$\frac{10-10^5}{10-10^3}$	$\frac{10^3-10^4}{-}$	$\frac{10-10^4}{10-10^4}$	$\frac{10-10^3}{10-10^4}$	$\frac{10^3-10^6}{-}$

Высокому поражающему эффекту часто подвергаются мелкие виды и формы гидробионтов, а также организмы на стадиях эмбрионального и постэмбрионального развития. Поэтому для определения биологического действия загрязняющих веществ на морские организмы и их сообщества необходимо выполнение унифицированных эколого-токсикологических экспериментов с массовыми видами фито- и зоопланктона и их природными сообществами *in situ*, а также с распространенными видами рыб, моллюсков и ракообразных на ранних стадиях онтогенеза. В табл. 2 представлены значения ПДК некоторых распространенных токсичных веществ, выведенные на основе биохимического и эколого-токсикологического подходов к проблеме [2].

В табл. 3 приведены гидрохимические характеристики качества морской воды б. Северной, где располагается научно-исследовательское марихозяйство Дальрыбвтуза, этот район относится к 3-му классу (умеренно загрязненные). Эти данные получены при проведении лабораторных химических исследований. Параметры включают и элементный состав воды, следовательно, предложенный метод ЛИС позволит проводить исследования непосредственно на акваториях в местах выращивания объектов аквакультуры.

Таблица 2

**Пороговые и допустимые уровни содержания (мкг/л) загрязняющих веществ
в морской фауне**

Table 2

The threshold levels and the valid (mkg/l) of pollutants in marine life

Загрязняющее вещество	Верхний биогеохимический порог экологической толерантности		МНД (по токсикологическим показателям)	ПДК для воды		Рыбохозяйственные ПДК
	для пелагиали океана	для внутренних морей		океана	внутренних морей	
Ртуть	0,1	1	0,1	0,1	1	5
Свинец	5	10	10	10	10	100
Кадмий	1	1-10	10	1	10	5
Цинк	50	50	10	50	50	10
Медь	5	5	1-5	5	5	10
Мышьяк	5	10	–	5	10	50
Железо	20	50	–	20	50	–
Никель	5	10	–	5	10	10
Кобальт	1	5	–	1	5	10
Растворенные нефтепродукты	–	–	10	10	10	50
ДДТ, ПХБ и др.	–	–	0,01	0,01	0,01	0
Детергенты	–	–	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3

Таблица 3

**Гидрохимическая характеристика б. Северной,
рассчитанная по результатам наблюдений за 2011-2012 гг.**

Table 3

**Hydrochemical characteristics of North Bay, the calculation is bases
on the results of observation in 2011-2012**

Ингредиенты	Концентрация	
	0	дно
1	2	3
Растворенный кислород, мг/дм ³	9,01	8,84
Соленость, ‰	31,859	32,048
Взвешенные вещества, мг/дм ³	9,4	8,7
Водородный показатель (рН)	8,26	8,14
БПК ₅ , мг O ₂ /дм ³	1,44	0,85
Фосфор минеральный, мг/дм ³	$15 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$
Азот нитритный, мг/дм ³	$26 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Азот нитратный, мг/дм ³	$16 \cdot 10^{-3}$	$13 \cdot 10^{-3}$
Азот аммонийный, мг/дм ³	0,096	0,123
Нефтяные углеводороды, мг/дм ³	0,10	0,07
Фенолы, мг/дм ³	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
АПАВ, мг/дм ³	0,088	0,065
Медь, мг/дм ³	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$
Кадмий, мг/дм ³	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$

Окончание табл. 3

1	2	3
Свинец, мг/дм ³	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$
Никель, мг/дм ³	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$
Цинк, мг/дм ³	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$
Железо, мг/дм ³	$30 \cdot 10^{-3}$	$34 \cdot 10^{-3}$
Марганец, мг/дм ³	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
Хром, мг/дм ³	$<0,8 \cdot 10^{-3}$	$<0,8 \cdot 10^{-3}$
Ртуть, мг/дм ³	$0,01 \cdot 10^{-3}$	$0,02 \cdot 10^{-3}$
Хлорорганические пестициды, мг/дм ³ :	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$
α-ГХЦГ		
Г-ГХЦГ	$0,1 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$
ДДТ	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
ДДЭ	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$
ДДД	$0,1 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$

Данные показатели позволяют сделать вывод о необходимости разработки оперативных методов экологического мониторинга водных акваторий в местах выращивания объектов аквакультуры прежде всего с целью получения экологически чистой продукции, что обеспечит ее востребованность не только в России, но и за рубежом.

Лазерный спектральный анализ веществ с использованием метода ЛИС относительно недавно стал применяться к исследованию элементного состава жидкости. Стандартные методики определения концентрации вещества с использованием возбуждения эмиссионных спектров исследуемых веществ основаны на измерении зависимости между интенсивностью эмиссионных линий и концентрацией вещества.

В большинстве спектрометрических методов концентрацию определяемого элемента устанавливают путем сравнения с одним или несколькими стандартными образцами с известным содержанием этого элемента. Набор стандартов с различными концентрациями определяемого элемента служит для построения аналитического градуировочного графика или кривой роста. В идеальном случае градуировочный график должен быть линейным, проходить через нуль (начало координат) и иметь постоянный наклон по отношению к осям координат, не зависящий от присутствия других компонентов в пробе. Линейность зависит главным образом от характеристик данного спектроскопического метода и от различных инструментальных факторов.

При анализе элементного состава жидкости также предполагается использование кривой концентрационного роста, полученной на стандартных растворах, для последующего определения концентрации данных элементов в исследуемых жидкостях.

Необходимо отметить, что были проведены многочисленные эксперименты по определению подобных зависимостей в модельных растворах Na, K, Ca, Fe, S и других элементов в воде. Были обнаружены следующие отличия от случая возбуждения плазменного факела на поверхности твердых тел:

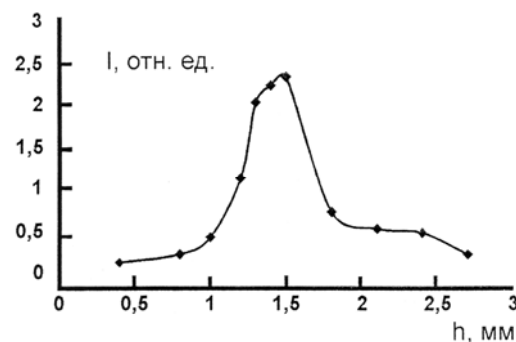
- наблюдается большой разброс в значениях верхней границы горячей зоны плазменного факела. Так, для одного и того же раствора Na высота верхней границы над поверхностью составила от 3 до 5 мм;

- была обнаружена сильная зависимость высоты границы горячей зоны от концентрации исследуемого элемента в растворе.

В данных экспериментах возбуждение плазменного факела проводилось одиночным лазерным импульсом длительного порядка 20 нс и энергией в импульсе 0,3 Дж при длине фокусного расстояния фокусирующей линзы 20 см.

Была установлена зависимость контраста линии 5790 Å дублета Na от высоты над поверхностью раствора, изображенная на рис. 1. Каждая точка соответствует величине, усредненной по десяти лазерным импульсам.

Рис. 1. Зависимость контраста атомарной линии 5790 Å дублета Na от высоты над поверхностью жидкости
Fig. 1. The dependence of the contrast of the Atomic line 5790 Å doublet Na of the height above the surface of the liquid



Величина верхней границы определялась как высота, при которой эмиссионные линии начинали превышать значение непрерывного излучения плазменного факела. Из графика видно, что существует резко выраженный максимум в высотной зависимости.

Для решения экологических задач при выращивании объектов аквакультуры необходимо, чтобы чувствительность метода ЛИС соответствовала как пороговому, так и допустимому уровню содержания загрязняющих веществ в морских акваториях (см. табл. 2). Для этого было применено несколько методик метода ЛИС.

Метод двухимпульсного возбуждения оптического пробоя на поверхности исследуемых веществ предложен для повышения контраста эмиссионных линий регистрируемых элементов. При этом оба возбуждающих импульса были гигантскими с длительностью порядка десятка наносекунд. Величина увеличения контраста линий зависела от временной задержки между импульсами. Величина задержки, в свою очередь, определяется материалом мишени и условиями возбуждения плазменного факела. Для жидкостей применение такой методики дает значительное увеличение контраста линий. При этом увеличение контраста линий происходит за счет изменения параметров лазерной плазмы, в частности, повышения ее температуры, поскольку второй импульс подается тогда, когда лазерный пробой от первого импульса уже сформировался и излучение второго импульса сильно поглощается плазменным факелом. Повышение контраста за счет использования второго импульса модулированной добротности возможно только до определенного предела, когда повышение температуры плазмы уже не будет приводить к повышению контраста эмиссионной линии.

Следующий этап в повышении чувствительности метода ЛИС – это методика многоимпульсного возбуждения, которая также приводит к значительному повышению интенсивности эмиссионной линии. В этой методике используются два импульса: первый – импульс свободной генерации, второй – импульс модулированной добротности. Первый импульс имеет плотность мощности, не достаточную для развития процесса диэлектрического пробоя или взрывного вскипания жидкости (по крайней мере, в той части длительности импульса, которая предшествует приходу импульса модулированной добротности). Как известно, плотность энергии, необходимой для взрывного вскипания воды, составляет величину порядка 2,5 Дж/см, при плотностях, меньших, чем эта величина, нагрев жидкости лазерным излучением не будет приводить к вскипанию жидкости за счет механизма теплопроводности. Нагрев жидкости будет приводить к интенсивному испарению жидкости и созданию в очень тонком приповерхностном слое насыщенных паров, в которых будут находиться и атомы элементов, растворенных в жидкости. Теперь, если в такую

систему подать лазерный импульс с плотностью мощности, превышающей порог пробоя, то лазерный пробой будет развиваться в этом приповерхностном слое, который обогащен элементами, присутствующими в исследуемой жидкости.

Экспериментальная проверка вышеизложенного утверждения была осуществлена на лабораторной установке. Длительность импульса лазера, работающего в режиме свободной генерации, по полувывоте равнялась 200 мкс, длительность гигантского импульса второго лазера равнялась 20 нс. Эксперименты проводились как на модельных растворах Na и Ca в дистиллированной воде, так и на реальных пробах морской воды. На рис. 2 приведены результаты экспериментов по двухимпульсному возбуждению плазменного факела на поверхности модельного раствора Ca.

На рис. 2, а показано взаимное расположение импульса свободной генерации и гигантского импульса. Задержка между импульсами менялась от 0 мкс до 300 мкс дискретно через 10 мкс. Концентрация Ca в модельном растворе соответствовала значению 3 г/л. На рис. 2, б приведена зависимость контраста (К) линии Ca от величины временной задержки между импульсом модулированной добротности и началом импульса свободной генерации. При задержке, соответствующей 80 мкс, наблюдается резкое увеличение интенсивности эмиссионной линии Ca (длина волны 3968,5 Å).

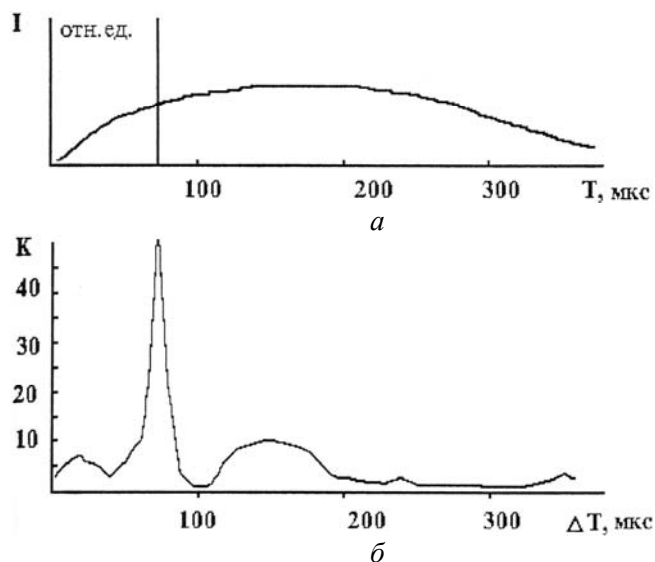


Рис. 2. Результат двухимпульсного возбуждения плазменного факела
Fig. 2. The result of dvuhimpul'snogo excitation of the plasma torch

Многоимпульсная методика позволила повысить чувствительность метода ЛИС до 10^{-2} г/л.

Использование лазерного импульса сложной формы позволило значительно поднять контраст эмиссионных линий на фоне рекомбинационного спектра лазерной плазмы и уменьшить значения минимально обнаружимых концентраций. На рис. 3 приведены спектры, полученные при возбуждении плазменного факела на поверхности пробы воды при измерении концентрации Ca.

На рис. 3, а приведены спектры Na и Ca, снятые при возбуждении одним гигантским импульсом, на рис. 3, б приведен спектр, полученный при использовании одного импульса для возбуждения дублета K в морской воде. Рис. 3, в соответствует случаю, когда в той же пробе (содержанием Ca порядка 0,3 г/л) возбуждение эмиссионных спектров было проведено с помощью лазерного импульса сложной формы.

Дальнейшее повышение чувствительности метода ЛИС расширяет границы его применения, в частности, для решения задач экологического мониторинга водных сред. Одним из следующих этапов повышения чувствительности является применение методики возбуждения лазерного пробоя импульсами наносекундной длительности.

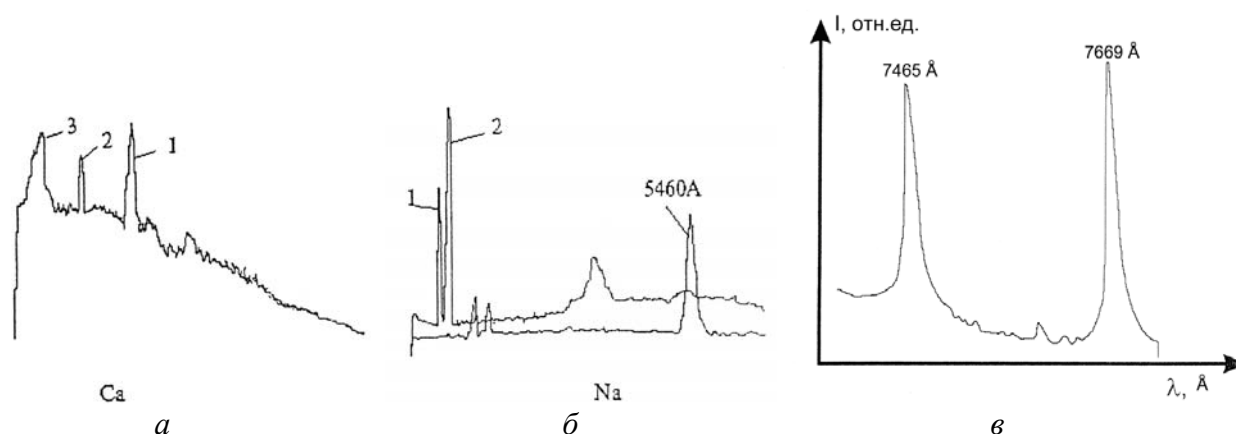


Рис. 3. Возбуждение спектров Na и Ca в морской воде с использованием различных методов возбуждения

Fig. 3. The spectra excitation of Na and Ca in sea water using a variety of methods of stimulation

При использовании импульсов наносекундной длительности в анализе жидких сред предел обнаружения элементов достигается на уровне 10^{-2} - 10^{-4} г/л. Основным ограничением порога минимально обнаружимых концентраций элементов, содержащихся в жидкости, является наличие интенсивного непрерывного фона излучения плазмы, на фоне которого происходит регистрация эмиссионных линий элементов.

Следующий этап в развитии метода ЛИС – это возбуждение лазерного пробоя импульсами фемтосекундной длительности. Термодинамические параметры плазмы в области пробоя существенно отличаются от таковых при использовании наносекундных лазерных импульсов, что приводит к тому, что интенсивность непрерывного фона излучения плазмы значительно ниже. Изменяется и динамика сплошного и эмиссионного спектров излучения лазерной плазмы при переходе от наносекундной длительности к фемтосекундам. Применение фемтосекундных лазеров при изучении биологических объектов, таких, как бактерии, клетки фитопланктона, клетки тканей имеет ряд преимуществ и позволяет создавать новые методы исследования в различных приложениях. Так, метод лазерной искровой спектроскопии с фемтосекундным возбуждением успешно применяется для анализа бактерий, определения содержания Ca^{2+} в биологических образцах с высоким пространственным разрешением в режиме реального времени, определения следовых концентраций элементов в листьях растений. Особенности оптического пробоя в жидкости, возникающего под действием лазерных импульсов фемтосекундной длительности, позволяют надеяться на значительное улучшение параметров метода ЛИС при измерении концентрации элементного состава жидких сред.

Исследованы возможности фемтосекундной ЛИС одноимпульсным возбуждением для элементного анализа морской воды, приведены результаты исследования динамики эмиссионных линий некоторых элементов, содержащихся в морской воде.

В работе использовался экспериментальный комплекс [4], схема которого представлена на рис. 4. Излучение фемтосекундного Ti: sapphire лазерного комплекса SpitFire40F Spectra Physics (1, 3 – лазеры накачки, 2 – фемтосекундный Ti: sapphire лазер, 4 – Ti: sapphire усилитель с длиной волны излучения 800 нм, энергией в импульсе 1,1 мДж, длительностью лазерных импульсов 50 фс и 650 фс, частотой повторения импульсов 4 Гц – 1 кГц), проходя через систему поворотных зеркал (5), направлялось на линзу (6) ($f = 150$ мм) и фокусировалось на поверхности воды в оптической кювете (7). Кювета представляла собой кварцевую емкость прямоугольной формы, объемом 4 мл.

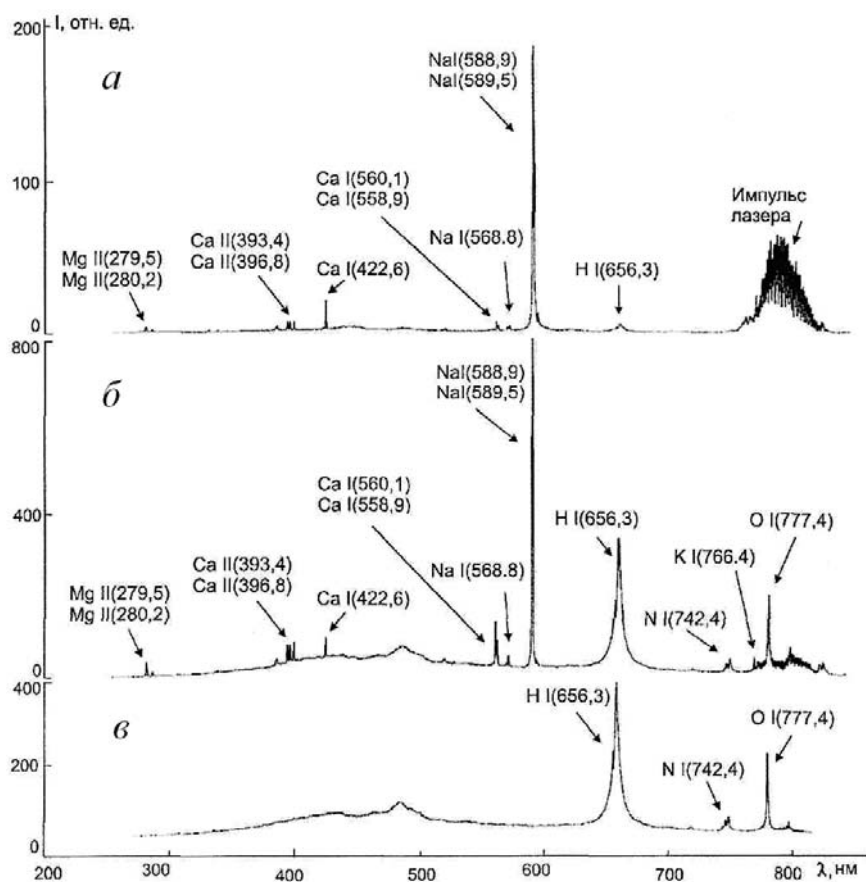


Рис. 5. Спектр оптического пробоя в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм на поверхности проб чистой морской воды, возбуждаемого импульсами с длительностями 50 и 650 фс

Fig. 5. The spectrum of optical breakdown in the wavelength range from 200 to 800 nm on the surface of samples of clean seawater initiated scheduling with 50 pulses and 650 fs

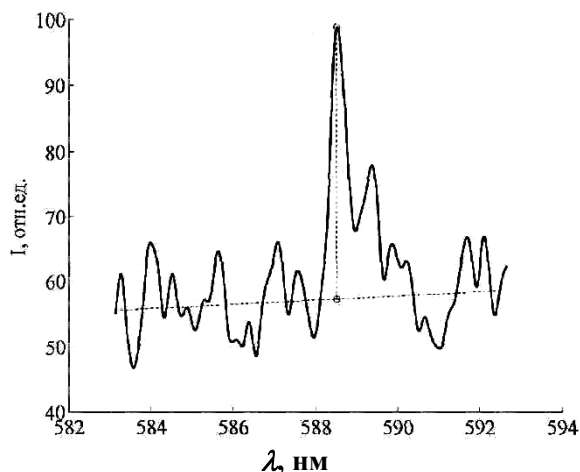


Рис. 6. Дублет Na в водном растворе NaCl, концентрация Na – $4 \cdot 10^{-6}$ г/л
Fig. 6. Dubal Na in aqueous solution of NaCl, Na – $4 \cdot 10^{-6}$ g/l

Выводы

Исследованы ЛИС-спектры морской воды при фемтосекундном пробое на длине волны 800 нм, возбуждаемые лазерными импульсами длительностями порядка 50 и 650 фс. В ЛИС-спектрах чистой морской воды уверенно регистрируются эмиссионные линии элементов, входящих в макросостав морской воды, таких, как Ca, Mg, Na, N, H, K, O. Исследована динамика сплошного спектра излучения плазмы, эмиссионных линий Na и Mg,

показано, что использование временной селекции при проведении количественных измерений позволяет предел обнаружения натрия в морской воде на уровне 10^{-6} г/л. Это на два порядка меньше, чем для случая ЛИС с возбуждением наносекундными лазерными импульсами, и на четыре порядка меньше, чем при многоимпульсном возбуждении плазмы. Такие значения пределов обнаружения значительно расширяют круг задач, решаемых при использовании ЛИС в жидких средах, особенно это относится к задачам мониторинга качества морской воды и состояния клеток фитопланктона, в частности, для мониторинга водных сред в местах выращивания объектов аквакультур.

Таблица 4

Пределы обнаружения основных элементов, входящих в состав морской воды, с использованием различных методик

Table 4

The detection limits of basic elements of sea water, with the application of a variety of techniques

Элементы	Пределы обнаружения (многоимпульсная методика), г/л	Пределы обнаружения (наносекундная длительность импульса), г/л	Пределы обнаружения (фемтосекундная длительность импульса), г/л
Al I	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
Ba II	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8.7 \cdot 10^{-5}$
Ca II	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cu I	$8 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
Fe I	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$
K I	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Mg I	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Na I	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-7}$
Zn I	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$

Список литературы

1. Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
2. Покусаев М.Н., Зайцев В.Ф., Сокольский А.Ф., Осипова Л.А. Основы экологии и защита окружающей водной среды от техногенных загрязнений береговых предприятий рыбного хозяйства. – М.: Колос, 2008. – 304 с.
3. Букин О. А., Алексеев А.В., Ильин А.А., Голик С.С., Царев В.И., Бодин Н.С. Использование лазерной искровой спектроскопии с многоимпульсным возбуждением плазмы для мониторинга качества морской воды и состояния фитопланктона // Оптика атмосферы и океана. – 2003. – Т. 16, № 1. – С. 26-32.
4. Букин О.А., Голик С.С., Ильин А.А., Бауло Е.Н. Лазерная искровая спектроскопия жидких сред с возбуждением импульсами фемтосекундной длительности // Оптика атмосферы и океана. – 2009. – Т. 22, № 3. – С. 296-300.

Сведения об авторах: Бауло Елена Николаевна, зав. кафедрой физики, кандидат технических наук, доцент, e-mail: bauloelena@mail.ru;
 Кучеренко Лилия Владимировна, доктор технических наук, профессор, e-mail: LVK-07@mail.ru;
 Слабженникова Ирина Михайловна, кандидат физико-математических наук, доцент, e-mail: ims2710@gmail.ru;
 Мухина Светлана Николаевна, доцент, e-mail: msn192@mail.ru.