

О.А. Букин, Ю.А. Зинин, Э.А. Свириденков, Н.В. Сушилов, С.Л. Эдуардов

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОСОСТАВА МОРСКОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ИСКРОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Приведены экспериментальные результаты определения минимально обнаружимых концентраций некоторых элементов, присутствующих в морской воде, с использованием спектроскопии лазерной искры на поверхности жидкости. Показано, что с применением методики двухимпульсного возбуждения искры значение минимально обнаруживаемой концентрации для Na уменьшается в три раза.

В работах [1, 2, 3] были исследованы возможности определения элементного состава морской воды с использованием спектроскопии эмиссионного спектра лазерной искры на поверхности жидкости. В [1] определено значение минимально обнаруживаемой концентрации (МОК) Na, а также спектральные диапазоны эмиссионного спектра, пригодные для раздельной регистрации элементов макросостава морской воды.

Многие задачи, для решения которых необходимо определение элементного состава морской воды (особенно задачи исследования загрязнения водных бассейнов), требуют меньших МОК элементов. В связи с этим нами были проведены эксперименты с использованием техники накопления сигнала, а также метода, позволяющего повысить чувствительность за счет предварительной подготовки поверхности воды.

Эксперименты проводились на аппаратуре, описанной в [1], где в качестве приемника излучения использовался оптический многоканальный анализатор фирмы *Princeton Applied Research*.

Были проведены измерения интенсивности спектральных компонентов излучения лазерной искры, инициируемой на поверхности проб морской воды для определения уровня МОК различных элементов макросостава морской воды, с использованием техники накопления. На рис. 1–3 приведены примеры спектров излучения искры на поверхности проб морской воды в различных спектральных диапазонах. Интервал регистрируемых длин волн в коротковолновой области был ограничен 3800 Å из-за применения стеклянной оптики. Самые коротковолновые, надежно зарегистрированные линии — это линии Ca (3933,6 и 3968,5 Å). Эти линии оказались удобнее всего регистрировать во втором порядке дифракции. На рис. 1 линии Ca 3933,6 (кривая 1) и 3968,5 Å (2) и полоса 3998 Å (3) проявляются на фоне широкополосного свечения. На рис. 2 приведены сильные линии дублета Na 5886 (кривая 1) и 5890 Å (2). На этом же рисунке для привязки по длинам волн и определения дисперсии приведен спектр ртутных линий 5460 Å, дублета 5770 и 5790 Å. Линии дублета K, снятые с накоплением, приведены на рис. 3 (длины волн 7665 и 7699 Å). Во всех случаях линии наблюдались на фоне широкополосной флуоресценции воды и органического вещества, растворенного в морской воде.

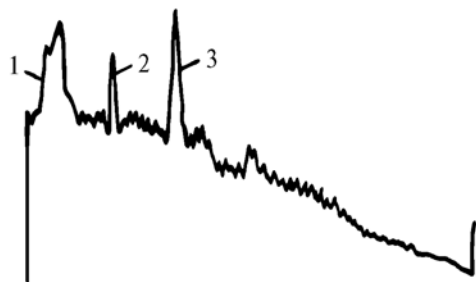


Рис. 1. Линии Ca

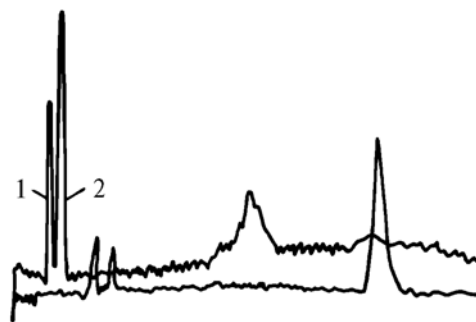


Рис. 2. Дублет Na и калибровочные линии ртути

Наличие фона широкополосной флуоресценции является основным фактором, увеличивающим значения МОК элементов, присутствующих в морской воде. Нами были определены значения МОК для Na, Ca, K с использованием техники накопления сигнала. Проводились серии измерений интенсивностей указанных элементов для растворов с различными концентрациями элементов в дистиллированной воде. За величину шума принималось значение интенсивности фона широкополосной флуоресценции, полученное вблизи измеряемой линии в морской воде. Накопление проводилось по серии лазерных импульсов и ограничивалось условиями работы в морской экспедиции. Значения МОК (отношение сигнала к шуму, равное 3) для калия оказалось порядка  $10^{-2}$  г/л, для кальция и натрия — порядка  $10^{-5}$  г/л.

Полученное значение МОК вполне достаточно для проведения оперативного анализа макростава морской воды и определения загрязнителей, присутствующих в воде со значениями концентраций подобной величины. Однако возможно дальнейшее повышение чувствительности метода за счет применения методики многоимпульсного возбуждения лазерной искры на поверхности жидкости. В [4] указывается на такую возможность, а авторы [5] приводят результаты применения двухимпульсной методики возбуждения искры для твердого тела. Увеличение отношения сигнал/шум при регистрации линий эмиссионного спектра элементов в лазерной искре возможно двумя способами: первый — за счет увеличения относительной концентрации регистрируемых элементов в области лазерной искры и второй — температуры плазменного факела на поверхности жидкости. Первый случай можно реализовать, например, предварительным подогревом поверхности жидкости импульсом лазера с плотностью мощности, не превышающей порога взрывного вскипания. Второй способ увеличения интенсивности эмиссионных линий используется при возбуждении плазменного факела двумя лазерными импульсами с плотностью мощности, превышающей порог оптического пробоя. Ниже приводятся результаты экспериментов, целью которых служило увеличение интенсивности линий с помощью предварительного подогрева поверхности жидкости импульсом лазера, работающего в режиме свободной генерации. Схема проведения эксперимента приведена на рис. 4.

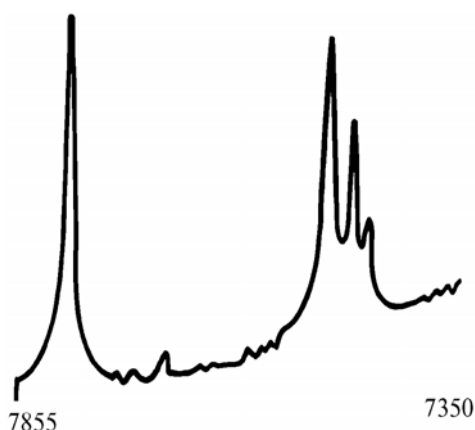


Рис. 3. Линии дублета К

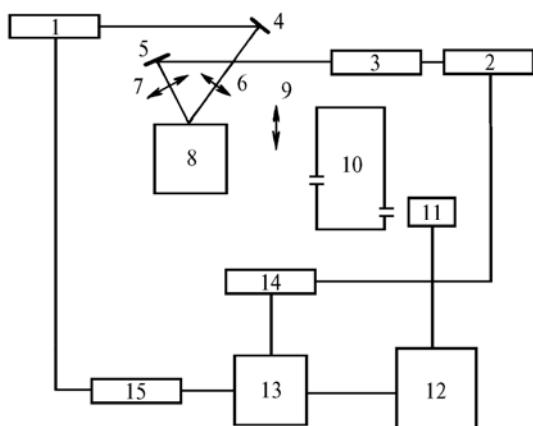


Рис. 4. Схема эксперимента: 1 — лазер в режиме свободной генерации; 2 — лазер в режиме модуляции добротности; 3 — усилитель; 4, 5 — зеркала; 6, 7, 9 — линзы; 8 — кювета; 10 — монохроматор; 11 — регистратор; 12 — ЭВМ; 13 — генератор импульсов задержек; 14, 15 — блоки питания

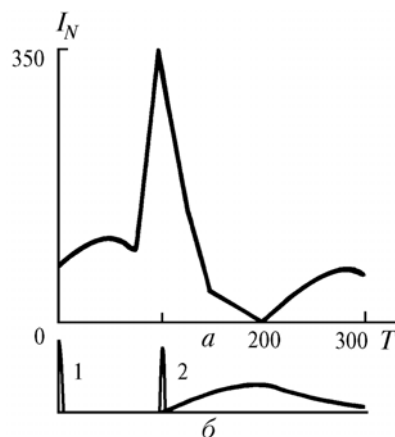


Рис. 5. Зависимость интенсивности дублета Na от задержки  $T$  (а); относительное положение импульсов (б)

Для предварительного нагрева жидкости и создания режима испарения использовался лазер на алюминате, работающий в режиме свободной генерации. Длительность импульса излучения по основанию составляла 300 мкс, энергия излучения в импульсе порядка 3 Дж. Излучение фокусировалось на поверхность жидкости в пятно с радиусом 1 мм. Плотность энергии на поверхности жидкости была значительно меньше порога взрывного вскипания, так что реализовывался чисто линейный механизм нагрева жидкости. Момент начала генерации лазера, работающего в режиме модуляции добротности (Nd: АИГ-лазер) относительно лазера в свободной генерации, менялся специально разработанным генератором задержек. Использовались следующие параметры Nd: АИГ-лазера: энергия в импульсе до 0,4 Дж, длительность импульса 12 нс, фокальное пятно на поверхности жидкости радиусом 0,2 мм.

Схема эксперимента строилась таким образом, что фокальное пятно от излучения Nd: АИГ-лазера находилось в центре фокального пятна лазера, работающего в режиме свободной генерации. Задержка ( $\Delta T$ ) между импульсами лазеров менялась дискретно, так что импульс модуляции добротности сканировался по импульсу свободной генерации, как показано на рис. 5, б. Проводилось измерение интенсивности линии дублета Na в зависимости от величины задержки  $\Delta T$  между импульсами. Характерная зависимость нормированной интенсивности дублета от задержки приведена на рис. 5, а.

Значение  $T = 0$  соответствует положению гигантского импульса перед импульсом свободной генерации, значения интенсивности дублета Na — значения сигналов при обычном одноимпульсном возбуждении искры на поверхности жидкости (на рис. 5, б положение импульсов обозначено цифрой 1). При значениях задержки  $T = 75$  мкс наблюдалось резкое увеличение интенсивности дублета Na, эти задержки соответствуют положению гигантского импульса в начале импульса свободной генерации (положение 2 на рис. 5, б), задержка порядка 100 мкс соответствует положению гигантского импульса в максимуме импульса свободной генерации. Наблюдалось возрастание интенсивности линии дублета Na в три раза при задержках  $T = 75$  мкс, что вызвано увеличением концентрации атомов Na в области плазменного факела за счет испарения импульсом свободной генерации.

Из уравнения теплопроводности можно провести оценку времени закипания тонкого слоя воды под действием импульса свободной генерации. Уравнение теплопроводности для тонкого слоя воды можно записать в виде

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \mu \frac{4E_{\text{ген}}}{\pi d^2} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_0^t e^{-\alpha(t'-\tau)^2} dt', \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность;  $c$  — теплопроводность;  $T$  — температура;  $E$  — энергия лазерного импульса,  $d$  — диаметр пятна на поверхности воды;  $\sqrt{\alpha} = 2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ;  $\tau = 100$  мкс;  $\mu = 5 \text{ см}^{-1}$  — коэффициент поглощения на длине волны 1,06 мкм. В приближении [1] уравнение (1) дает значение времени закипания поверхностного слоя воды, равное 6 мкс. Из рис. 5 видно, что максимальная интенсивность излучения дублета Na наблюдается в случае, если импульс модуляции добротности включается вблизи момента закипания воды. Дискретность изменения задержки одного лазерного импульса относительно другого составляет 10 мкс. Дальнейшее увеличение значений  $T$  приводит к уменьшению интенсивности дублета Na. Это связано с появлением в процессе испарения над поверхностью жидкости паров воды, которые экранируют поверхность от лазерного излучения и уменьшают плотность мощности лазерного излучения, вызывающего искру. В дальнейшем, по мере прохождения импульса свободной генерации, концентрация паров воды, экранирующих поверхность, уменьшается и интенсивность дублета возрастает.

Таким образом, применение двухимпульсной методики возбуждения лазерной искры, где первый импульс служит для предварительного подогрева поверхности, позволяет уменьшить значения МОК в три раза. Увеличение чувствительности данного метода по обнаружению элементов в жидкости можно ожидать при дальнейшем совершенствовании методики двухимпульсного возбуждения лазерной искры. На наш взгляд, она должна заключаться в увеличении плотности мощности первого импульса (при переходе к предварительному нагреву жидкости в режиме взрывного вскипания или диэлектрического пробоя).

1. Букин О.А., Павлов А.Н., Сушилов Н.В., Эдуардов С.Л. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 5. С. 736–738.
2. Прохоров А.М., Власов Д.В., Ципенюк Д.Ю., Букреев В.С. // ЖПС. 1991. Т. 55. № 2. С. 313–314.
3. Власов Д.В., Прохоров А.М., Ципенюк Д.Ю., Букреев В.С. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. № 4. С. 445–446.
4. Бухаров А.Ю., Першин С.М. // ЖПС. 1989. Т. 51. № 4. С. 564–571.

Тихоокеанский океанологический институт ДО РАН,  
Владивосток  
Физический институт РАН, Москва

Поступила в редакцию  
19 мая 1992 г.

O. A. Bukin, Yu. A. Zinin, E. A. Sviridenkov, N. V. Sushilov, S. L. Eduardov.  
**Determination of the Macrocomposition of Marine Waters by the Laser Spark Spectroscopy Method.**

Some results of the experimental evaluation of the minimum detectable concentration of some chemical components of marine waters using spectroscopy of a laser spark at water surface are presented. It is shown that the use of a double pulse excitation of the spark provides for a threefold decrease of the minimum detectable concentration of sodium.