

УДК 535:621.373.826:539

## О ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА В ЗАДАЧАХ МОНИТОРИНГА МОРСКИХ АКВАТОРИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИСКРОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. А. В. Буланов<sup>1,\*</sup>, В. А. Крикун<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН Г.И. Долгих 04.07.2023 г.

Поступило 04.07.2023 г.

После доработки 31.07.2023 г.

Принято к публикации 04.08.2023 г.

Продemonстрированы возможности обнаружения и оперативного анализа химических элементов в морской воде с применением ультразвуковой искровой спектроскопии. Исследования проводились с помощью специально разработанного автоматизированного комплекса для спектральных и гидрофизических исследований, который прошел многодневную успешную апробацию в экспедиционных условиях в Японском море (рейс № 81 НИС “Профессор Гагаринский”) и Атлантическом океане (рейс № 52 НИС “Академик Борис Петров”). Получены новые данные по распределению растворенных химических элементов и состоянию морской воды с высоким пространственным разрешением вдоль протяженных трасс и на многодневных полигонах в Японском море и в Атлантическом океане. Комплекс и использованные методы могут быть рекомендованы для проведения *in situ* исследований состояния природных акваторий.

**Ключевые слова:** лазерный индуцированный пробой, спектроскопия, ультразвук

**DOI:** 10.31857/S2686739723601473, **EDN:** SDOLHN

### ВВЕДЕНИЕ

Регулярные измерения с применением лазерной искровой спектроскопии (ЛИС), проводимые в водной среде, необходимы для решения многих фундаментальных и прикладных задач [1–7]. Так, например, всесторонние изучения стоков, эмиссии и “захоронения” углекислого газа в различных средах, известных как карбоновые полигоны, становятся все более актуальными из-за растущей антропогенной нагрузки на экосистемы и введения международных углеродных налогов. Возникла настоятельная необходимость в разработке новых методов, оперативных во времени и позволяющих реализовать высокую детальность измерений в пространстве. Новые оптические методы на основе ЛИС измерения содержания химических веществ в морской воде [3–5, 8–11] позволяют оперативно проводить анализ конденсированных сред, но, к сожалению, традиционный метод ЛИС не позволяет реализовать чувствительность, сравнимую с химическими методами анализа. Создание комбинированного метода ЛИС с применением

ультразвука позволяет приблизиться по чувствительности к анализу прецизионными химическими методами, при этом благодаря оперативности и высокой детальности измерений новый метод может стать более практичным и перспективным [11, 13, 14].

Важные работы были связаны с изучением совместного воздействия лазерного излучения и ультразвука [13–15]. Оказалось, что ультразвук сильно влияет на динамику пузырьков, образующихся в результате лазерного пробоя в воде. Так, для пузырька в отсутствие звука максимальный размер равен  $\sim 30 \times 55$  мкм, время коллапса 2.2 мкс. Важно, что динамика пузырька в поле ультразвука зависела от фазы поля. В фазах растяжения наблюдалось наибольшее влияние ультразвука. Максимальный размер оказался существенно выше по сравнению со случаем пузырьков без звука: радиус  $\sim 100$  мкм, время коллапса 15 мкс. Анализировали также влияние амплитуды звука. Как правило, наблюдалось увеличение максимального радиуса пузырька при увеличении амплитуды ультразвука. В работе [11, 13, 14] были представлены результаты эффективности оптоакустического преобразования в разбавленных суспензиях под действием лазерного импульса наносекундной длительности. Было показано,

<sup>1</sup>Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

\*E-mail: a\_bulanov@me.com

что в микронеоднородных средах наблюдается конкуренция термооптического и кавитационного преобразования звука, приводящая к существенным флуктуациям акустического отклика от одного лазерного импульса к другому. В итоге был сделан вывод, что гистограммы амплитуд акустических сигналов могут быть использованы для дискриминации механизмов оптоакустического преобразования, а также могут быть положены в основу метода диагностики малого содержания нерастворимой фазы в жидкостях. Сходные результаты были получены в работе [15].

Ниже в работе развивается метод использования дополнительного облучения ультразвуком области лазерного пробоя с целью повышения эффективности ЛИС для элементного анализа морской воды в натурных экспедиционных условиях. Представлено описание автоматизированного комплекса для гидрофизических и спектральных исследований, который прошел апробацию в экспедиционных условиях в Японском море (рейс № 81 НИС “Профессор Гагаринский”) и Атлантическом океане (рейс № 52 НИС “Академик Борис Петров”).

### МЕТОД УЛЬТРАЗВУКОВОГО ЛИС

Для практического осуществления элементного анализа в жидкости комбинированным методом ультразвукового ЛИС были собраны экспериментальные комплексы на основе лазеров Nd:YAG “Brilliant” со следующими параметрами излучения: длина волны 532 нм, длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе до 180 мДж, изменяющаяся в режиме модулированной добротности, частота повторения импульсов 1–15 Гц. Типичная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Лазер обеспечивал импульсный режим генерации плазмы на поверхности водных растворов. Плотность мощности лазерного излучения дополнительно возрастала за счет острой фокусировки излучения в необходимом месте (в толще жидкости, на поверхности или вблизи поверхности жидкости) с помощью линз с различными фокусными расстояниями  $F = 40, 75$  и  $125$  мм. Регистрация оптического пробоя осуществлялась с применением оптического многоканального анализатора спектров Flame Vision PRO System, с временным разрешением 3 ns, т.е. в области фокусировки возникал оптический пробой, излучение которого с помощью кварцевой линзы или световода направлялось на входную щель спектрографа Spectra Pro, сопряженного со стробируемой CCD камерой. Данная схема обеспечивала задержку регистрации импульса относительно начала оптического пробоя и варьирование времени экспозиции сигнала от 10 нс до 50 мкс от начала лазерного пробоя. С учетом варьирования задержек и экспозиций были найде-

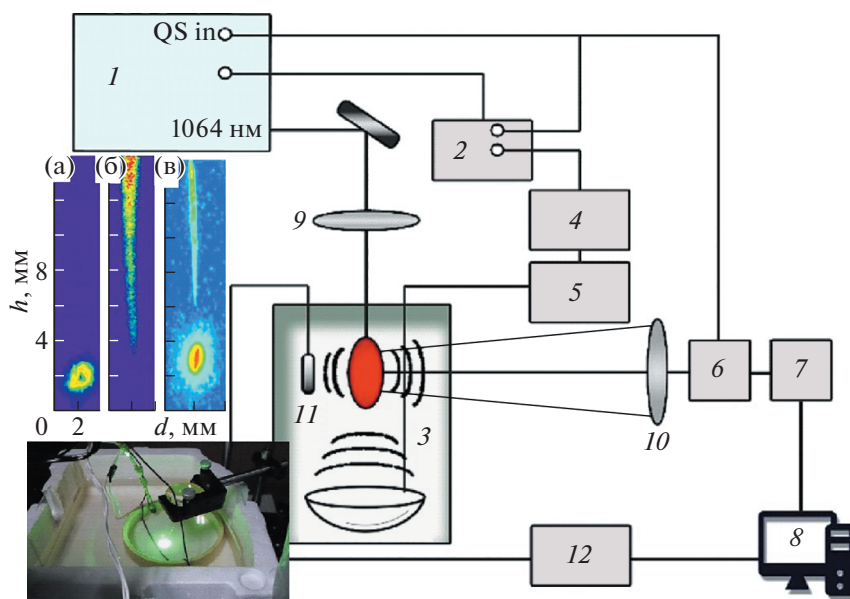
ны необходимые оптимальные условия регистрации оптического пробоя внутри жидкости.

Дополнительно к стандартным схемам ЛИС использовалось акустическое излучение на ультразвуковых частотах достаточно высокой мощности. Управление излучением ультразвука осуществлялось с помощью цифрового генератора сигналов произвольной формы GSPF\_053 (Руднев и Шиляев, Россия) и широкополосного усилителя с амплитудой ультразвука до 105 кПа. Выбор частотного диапазона, мощности ультразвука и их практического воплощения в ультразвуковые излучатели различной конфигурации (сферические, кольцевые и цилиндрические резонаторы) проходил в зависимости от степени воздействия ультразвука для каждого эксперимента ЛИС. Акустическая эмиссия регистрировалась с помощью гидрофона типа 8103 фирмы Брюль и Кьер (Дания). Запись аналоговых сигналов осуществлялась на персональный компьютер с помощью АЦП типа E20–10 фирмы Л – кард с частотой квантования от 1 до 5 МГц.

На рис. 2 представлены линии натрия при лазерном пробое с дополнительным использованием ультразвука и без ультразвука при 3.5% раствора NaCl, что соответствует концентрации соли в морской воде Японского моря. Уровень лазерного излучения был пороговым для пробоя жидкости и в этом случае эффект усиления линии натрия за счет воздействия ультразвука при лазерном пробое проявлялся наиболее ярко. Таким образом, эффект дополнительного воздействия ультразвука можно положить в качестве важного дополнительного фактора в целях повышения чувствительности метода ЛИС для элементного анализа морской воды.

### АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ГИДРОФИЗИЧЕСКИХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для обнаружения в экспедиционных условиях химических элементов в морской воде методом ЛИС был создан компактный автоматизированный экспериментальный комплекс, позволяющий одновременно измерять также другие гидрофизические параметры, важные для океанографических измерений. Принципиальная схема представлена на рис. 3. Вода доставлялась из моря или другого водоема в специальную кювету насосом. Возможны два варианта. Первый, когда лазер обеспечивал импульсный режим генерации плазмы на поверхности воды и аэрозольного дисперсного облака, создаваемого ультразвуком. Второй – наиболее практичный, когда эмиссионные спектры в дисперсных каплях возникают под действием высоковольтного искрового разряда. Ультразвуковое излучение с помощью пьезокерамических излучателей различной конфигурации (сфериче-



**Рис. 1.** Схема эксперимента и фотография с акустическим излучателем: 1 — лазер, 2 — генератор задержек, 3 — ультразвуковой излучатель, 4 — генератор импульсов произвольной формы ГСПФ 053, 5 — усилитель мощности У7— 5 или Phonic для излучателя, 6 — CCD камера, 7 — монохроматор, 8 — компьютер, 9 — поворотное зеркало и линза, 10 — линза, 11 — гидрофон Brüel&Kjær, 12 — АЦП плата. На фотографии: желтый цилиндр — пьезокерамический излучатель с резонансной частотой 29 кГц, черный цилиндр вблизи внутренней поверхности излучателя — гидрофон типа 8103 фирмы Брюль и Кьер. Показано изображение трех типов пробоя: (а) — в толще воды, (б) — на поверхности, (в) — комбинированный пробой — частично на поверхности и в толще воды.

ских, кольцевых и цилиндрических резонаторов) проводилось для создания аэрозольного дисперсного облака. Внутри комплекса установлен микрокомпьютер, позволяющий производить не только регистрацию данных, но и их предварительную обработку. Наличие в комплексе автономного источника питания на базе литий-ионной батареи с емкостью 10000 мАч позволяет использовать его в местах, полностью лишенных электрической энергии, а при наличии убежища, защищенного от атмосферных осадков, комплекс способен работать без вмешательства человека на протяжении двух суток.

Основу комплекса составляли проточные датчики температуры и солености, проточный искровой спектрометр и газовый анализатор углекислого газа. Проточная система использовалась для выполнения непрерывных измерений в поверхностном слое гидрологических и оптических параметров. Схема проточной системы на борту НИС “Академик Борис Петров” (рейсе № 52) представлена на рис. 3.

Проточный искровой комплекс разработан в ТОИ ДВО РАН. Автоматизированный искровой комплекс [17], состоящий из монохроматора ML-44 Solar Laser Systems, фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) Hamamatsu H9306-02, совмещенного с АЦП AD7606 и raspberry pi 3, использовался для исследования спектральных характеристик морской воды в проточной системе, который поз-

воляет измерять эмиссионные спектры растворенных в воде элементов в оптическом диапазоне 190–900 нм, таких как углерод на длинах волн 193 нм (атомарная линия углерода CI 193 нм) и 248 нм (атомарная линия углерода CI 248 нм), магний на длине волны 279 нм (ионная линия магния Mg II 279 нм), кальция на длинах волн 393 и 396 нм (ионные линии Ca II 393 нм и Ca II 396 нм),



**Рис. 2.** Интенсивность линий натрия с использованием и без использования ультразвука при 3.5% концентрации раствора NaCl.

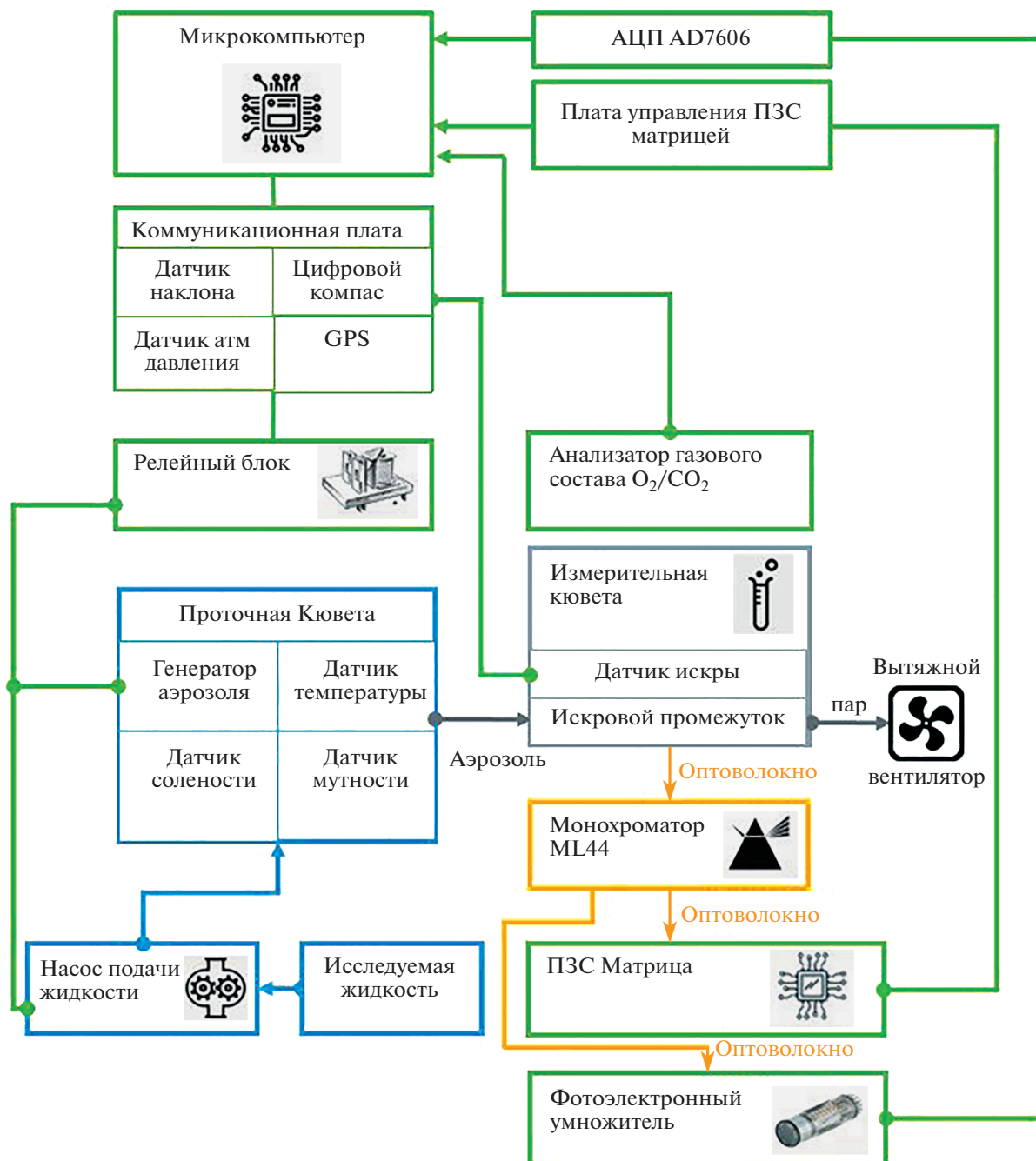
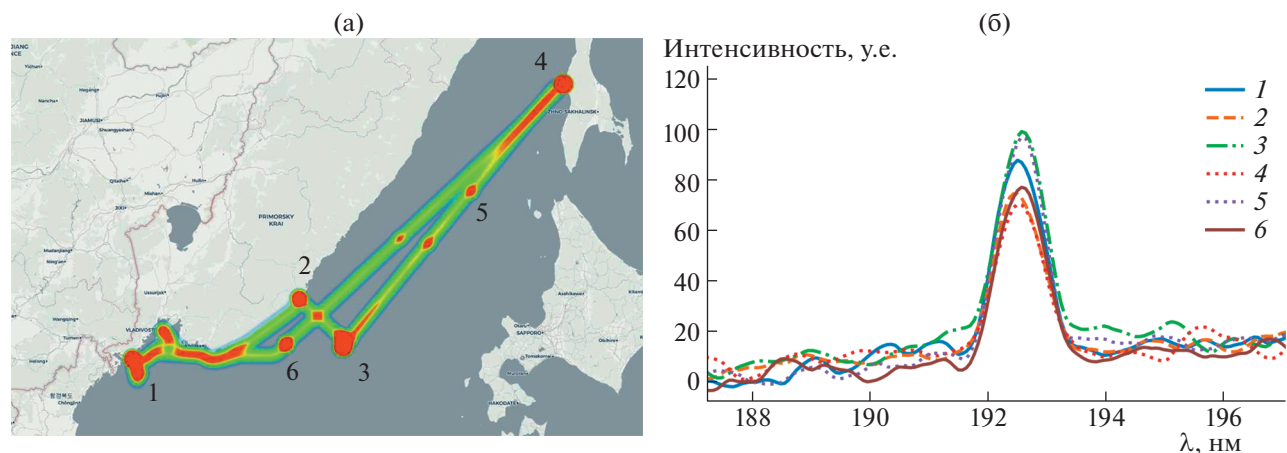


Рис. 3. Блок-схема (а) для исследования гидрофизических и спектральных характеристик морской воды.

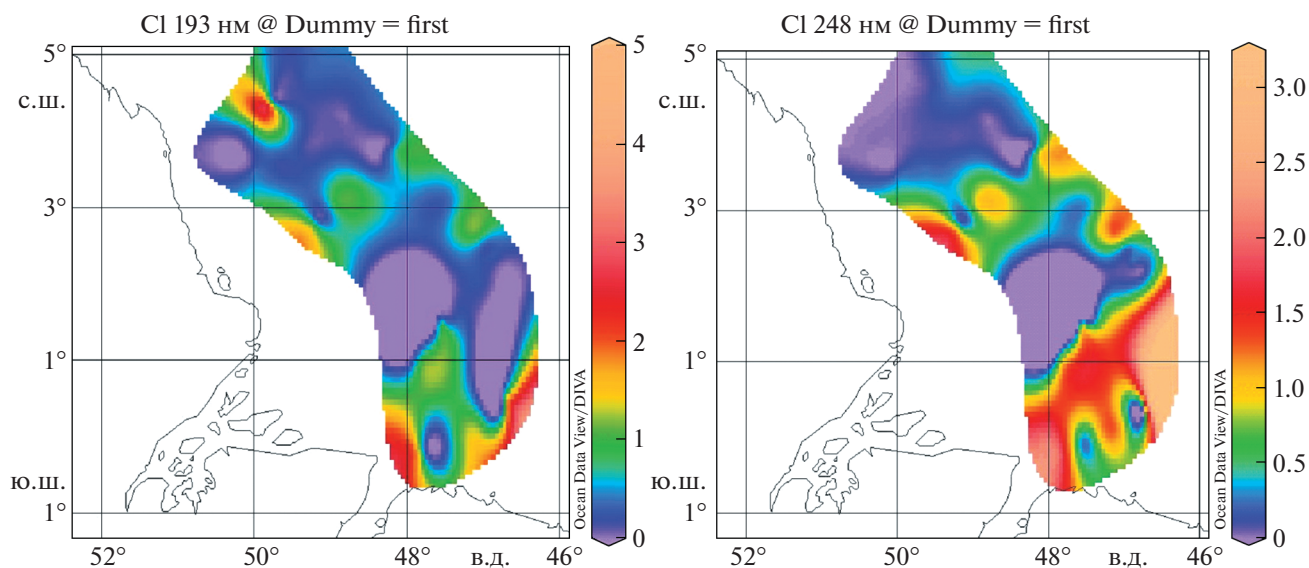
натрия на длине волны 589 нм (атомарная линия дублета натрия Na I 589 nm) [16]. Измерения проводились с интервалом 10 мин. Важным отличием в работе автоматизированного комплекса с проточной ячейкой было использование ультразвука для создания аэрозольного облака. Спектральные данные были получены не в объеме жидкости, а в аэрозольном облаке с помощью электрического разряда, т.е. создание плазмы для проведения спектральных измерений проходило с помощью

электрического разряда в мелкодисперсных каплях воды. Эмиссионные спектры, возникающие под действием искрового разряда в кювете, характеризуют химический состав исследуемой жидкости. Далее они анализировались при помощи монохроматора и ПЗС матрицы, регистрировались и записывались в устройство хранения данных микрокомпьютера.

Измерения растворенного углекислого газа в проточной системе проводились с использовани-



**Рис. 4.** Карта плотности измерений спектрометрических и гидрофизических параметров вдоль маршрута НИС “Профессор Гагаринский” рейс № 81, 01–14. 08.2022 г. (а) и интенсивности линий углерода, полученных в различных координатных точках в верхнем слое Японского моря (б).



**Рис. 5.** Распределение интенсивности атомарных линий углерода CI 193 и CI 248 нм, полученных в Атлантическом океане (рейс № НИС “Академик Борис Петров”).

ем газового анализатора Licor Li-840A с интервалом 1 с.

Для одновременной записи данных была создана специальная методика использования микрокомпьютера. Она заключается в том, что когда термосоленограф SBE-45 фирмы SeaBird подключается к питанию, он начинает передавать данные о температуре, проводимости и солёности через последовательный порт. Эти измерения декодируются в реальном времени с помощью языка Python и записываются в базу данных временных рядов influxdb. Затем эти данные отображаются в реальном времени через web-интерфейс и

впоследствии собираются в многомерный формат файлов netCDF, который может быть просмотрен и проанализирован с помощью различных программ, таких как ODV, Matlab и другие.

Измерения характеристик верхнего слоя моря автоматизированным комплексом проточным методом позволяют провести оперативное изучение изменчивости структуры морской среды вдоль траектории судна с высоким пространственным разрешением, что имеет важное значение при изучении границ водных масс, течений, вихревых образований, зон подъёма и выхода глубинных вод и т.п.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ГИДРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОРСКОЙ ВОДЫ

Комплекс был использован в натурных исследованиях в экспедиции в Японском море и Татарском проливе в рейсе № 81 НИС “Профессор Гагаринский” с 1 по 14 августа 2022 г. На рис. 4 показано распределение температуры воды вдоль маршрута судна и интенсивности линий углерода, полученных в различных координатных точках в верхнем слое Японского моря, которые регистрировались комплексом.

Комплекс также был использован в натурных исследованиях в экспедиции в Атлантическом океане в рейс № 52 НИС “Академик Борис Петров” в октябре–декабре 2022 г. На рис. 5 показано распределение интенсивности атомарных линий углерода СI 193 нм и СI 248 нм, полученных в плюме реки Амазонки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продemonстрировано усиление возможностей обнаружения химических элементов в морской воде с использованием дополнительного облучения ультразвуком области лазерного пробоя, повышающего эффективность лазерной искровой спектроскопии. Полученные результаты нашли воплощение в автоматизированном комплексе для гидрофизических и спектральных исследований, который прошел многодневную успешную апробацию в экспедиционных условиях в Японском море и Атлантическом океане. С его помощью получены новые данные по распределению растворенных элементов, включая углерод, и состоянию морской воды с высоким пространственным разрешением в карбоновом полигоне в Японском море и Татарском проливе в период рейса № 81 НИС “Профессор Гагаринский” в августе 2022 г. в Атлантическом океане в рейс № 52 НИС “Академик Борис Петров” в октябре–декабре 2022 г. Автоматизированный комплекс и использованные методы могут быть рекомендованы для проведения *in situ* исследований и оперативного анализа химических элементов в морской воде с применением ультразвуковой искровой спектроскопии.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-20075).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davies C.M., Telle H.H., Montgomery D.J. // Spectrochim. Acta Part B. 1995. V. 50. P. 1059–1075.
2. Cremers D.A. and Radziemski L.J., Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 2006, p. 282.
3. Musazzi S., Perini U. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Springer Series in Optical Sciences 182, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014), 575 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-45085>
4. Буланов А.В., Нагорный И.Г., Соседко Е.В. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 16. С. 55–60.
5. Il'in A. A. et al. Atmospheric and Oceanic Optics 22.5. 2009. V. 551–555. <https://doi.org/10.1134/S102485600905008X>
6. Hahn D.W. and Omenetto N. // Appl. Spectrosc., 2012. V. 66. № 4. P. 347–419.
7. De Giacomo A., Dell'Aglio M., Gaudiuso R., Amoroso S., De Pascale O., Spectrochim. Acta, Part B. 2012. V. 78. № 6. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.10.003>
8. Boyang Xue, Ye Tian, Yuan Lu, Ying Li, Ronger Zheng, Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2019. V. 151. № 1. P. 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.005>
9. Noll R., Laser- Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Springer, Berlin, (2012).
10. Букин и др. Bukin O. A., et al. Atmospheric and oceanic optics 23.4 (2010): 328–333. <https://doi.org/10.1134/S1024856010040135>
11. Буланов А.В., Нагорный И.Г., Соседко Е.В. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 23. С. 34–37. <https://doi.org/10.21883/000000000000>
12. Xue B.Y., Li N., Lu Y., Li Y.D., and Zheng R.E., Appl. Phys. Lett. 110, 101102 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4977893>
13. Буланов А.В., Соседко Е.В. Доклады Российской академии наук. Науки о земле. 2020. Т. 491. № 1. С. 92–96. <https://doi.org/10.31857/s2686739720030020>
14. Буланов А.В., Нагорный И.Г., Соседко Е.В. Письма в журнал технической физики. 2021. Т. 47. Вып. 5. С. 12–15. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.05.50669.18598>
15. Егеров С.В., Овчинников О.Б., Фокин А.В. Оптоакустическое преобразование в суспензиях: конкуренция механизмов и статистические характеристики // Акустический журнал, 2005, 51, 2, С. 204–211.
16. Atomic Spectra Database. <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
17. Bulanov A. V. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2022. V. 86. Suppl. 1. P. S32–S36. <https://doi.org/10.3103/S1062873822700344>

## ON THE POSSIBILITY OF ELEMENTAL ANALYSIS IN THE TASKS OF MONITORING MARINE AREAS USING ULTRASONIC SPARK SPECTROSCOPY

**A. V. Bulanov<sup>a,#</sup> and V. A. Krikun<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup>Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok,  
Russian Federation*

*<sup>#</sup>E-mail: a\_bulanov@me.com*

Presented by Academician of the RAS G.I. Dolgikh July 4, 2023

The possibilities of detection and operational analysis of chemical elements in seawater using ultrasonic spark spectroscopy are demonstrated. The research was carried out with the help of a specially developed automated complex for spectral and hydrophysical studies, which was successfully tested for many days in expedition conditions Sea of Japan (cruise No. 81 of the R/V Professor Gagarinsky) and the Atlantic Ocean (cruise No. 52 of the R/V Academician Boris Petrov). New data have been obtained on the distribution of dissolved chemical elements and the state of seawater with high spatial resolution along long trails and at multi-day landfills in the Sea of Japan and in the Atlantic Ocean. The complex and the methods used can be recommended for in-situ studies of the state of natural water areas.

*Keywords:* laser induced breakdown, spectroscopy, ultrasound