

09.1

Влияние длительности лазерных импульсов на спектрально-временные характеристики лазерной плазмы в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии волос человека

© С.С. Голик^{1,2}, А.В. Боровский², А.Ю. Майор^{1,2}, А.С. Анкушев², В.В. Лисица¹, М.Ю. Бабий²

¹ Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

² Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

E-mail: ifitfizik@gmail.com

Поступило в Редакцию 7 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 20 февраля 2023 г.

Принято к публикации 20 февраля 2023 г.

Проведены исследования влияния длительности лазерных импульсов 40 и 650 fs с энергией 1.1 мДж на длине волны 800 нм на спектрально-временные характеристики плазмы в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии волос человека. Получены временные зависимости интенсивностей эмиссионных линий Ca I 422.6 nm, C I 193.1 nm, C I 247.8 nm, Ca II 396.8 nm, Mg II 279.5 nm, Zn II 206.2 nm и сплошного спектра плазмы на интервале от 0 до 1 мкс.

Ключевые слова: эмиссионный спектр, лазерная плазма, волос человека.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.08.55134.19415

В настоящее время развитие персонализированной медицины является одной из главных стратегических задач, при этом по оценкам экспертов Всемирной организации здравоохранения 25–33% регистрируемых заболеваний обусловлены вредными факторами окружающей среды [1]. Волосы человека являются хорошим биомаркером для оценки состояния здоровья, мониторинга рисков окружающей среды посредством определения элементного состава и могут дополнять традиционные методы диагностики состояния организма [2–4], в том числе для оценки содержания следовых концентраций элементов, стойких органических загрязнителей [5,6] или выявления остеопороза [7]. Волосы человека растут в длину на ~ 1 см в месяц, при этом микроэлементы встраиваются в волосы в процессе роста и отражают состав микроэлементов плазмы крови в момент их формирования [8,9]. Это дает возможность проведения ретроспективного анализа в отличие от анализа крови или мочи, который отражает статус микроэлементов только на момент получения образца.

В настоящее время метод лазерной искровой спектроскопии (ЛИС) активно используется для анализа биологических объектов [10]. Несмотря на многочисленные преимущества метода ЛИС, одним из его главных недостатков является относительно низкая чувствительность. Для улучшения чувствительности ЛИС используется техника временной селекции сигнала, важными параметрами которой являются время задержки регистрации спектра относительного лазерного импульса t_d и время экспозиции сигнала регистрирующей аппаратуры t_g [10]. Несмотря на то что в большинстве приложений ЛИС используются лазерные импульсы наносекундной

длительности [10,11], относительно недавние работы показали такие преимущества использования лазерных импульсов фемтосекундной длительности, как минимальное объемное термическое повреждение биообразцов, идентификация молекулярного состава биоматериалов, низкое влияние линий атмосферного азота и кислорода и снижение пределов обнаружения [12–14].

В настоящей работе исследована временная эволюция интенсивности сплошного спектра плазмы и эмиссионных линий элементов в лазерной плазме, генерируемой на поверхности одиночного обезжиренного волоса человека импульсами фемтосекундной длительности, для определения оптимальных параметров временной селекции сигнала. Генерация плазмы на поверхности волоса осуществлялась путем фокусировки лазерных импульсов длительностью 40 и 650 fs на центральной длине волны 800 нм с энергией 1.1 мДж и частотой повторения 100 Hz (лазер Spitfire Pro 40F, Spectra-Physics) линзой с фокусным расстоянием 50 мм на расстоянии 0.1 мм от выходного отверстия блока подачи образца. Излучение плазмы собиралось под углом 90° относительно лазерного луча кварцевой линзой LA4380 (Thorlabs) и через коллиматор CVH100-COL (Thorlabs) по световоду P600-2-SR (Ocean Optics) поступало на входную щель спектрографа. Скорость подачи волоса в область фокусировки составляла 0.008 мм/с, что при учете скорости роста 1 см в месяц позволяет контролировать изменение состава волос с разрешением ~ 6 h. Регистрация эмиссионных спектров осуществлялась ICCD-камерой (PicoStar HR, Lavisision), сопряженной со спектрографом (SpectraPro 2500i, Princeton Instruments), решетка 1200 lines/mm. На рис. 1 в качестве примера представлены спектры плаз-

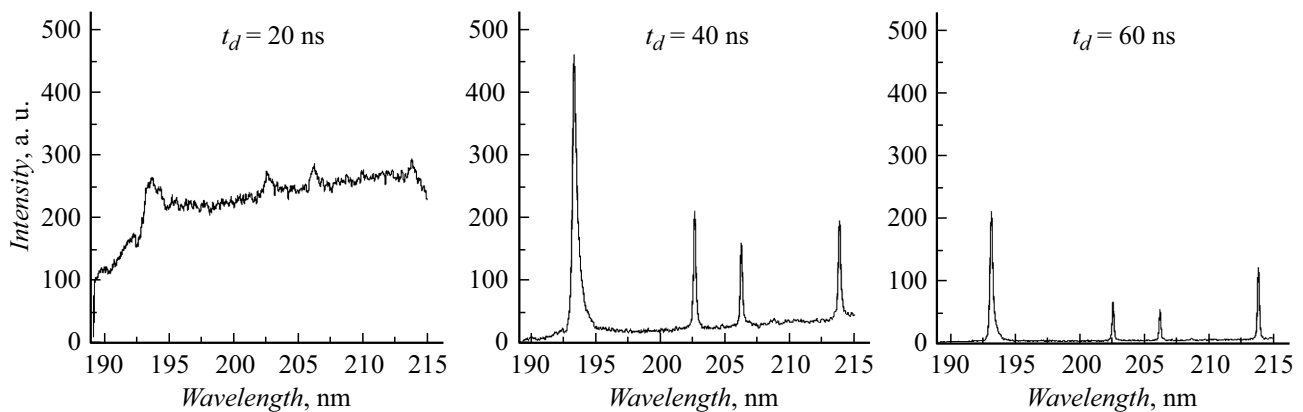


Рис. 1. Спектры плазмы в диапазоне длин волн 190–215 nm.

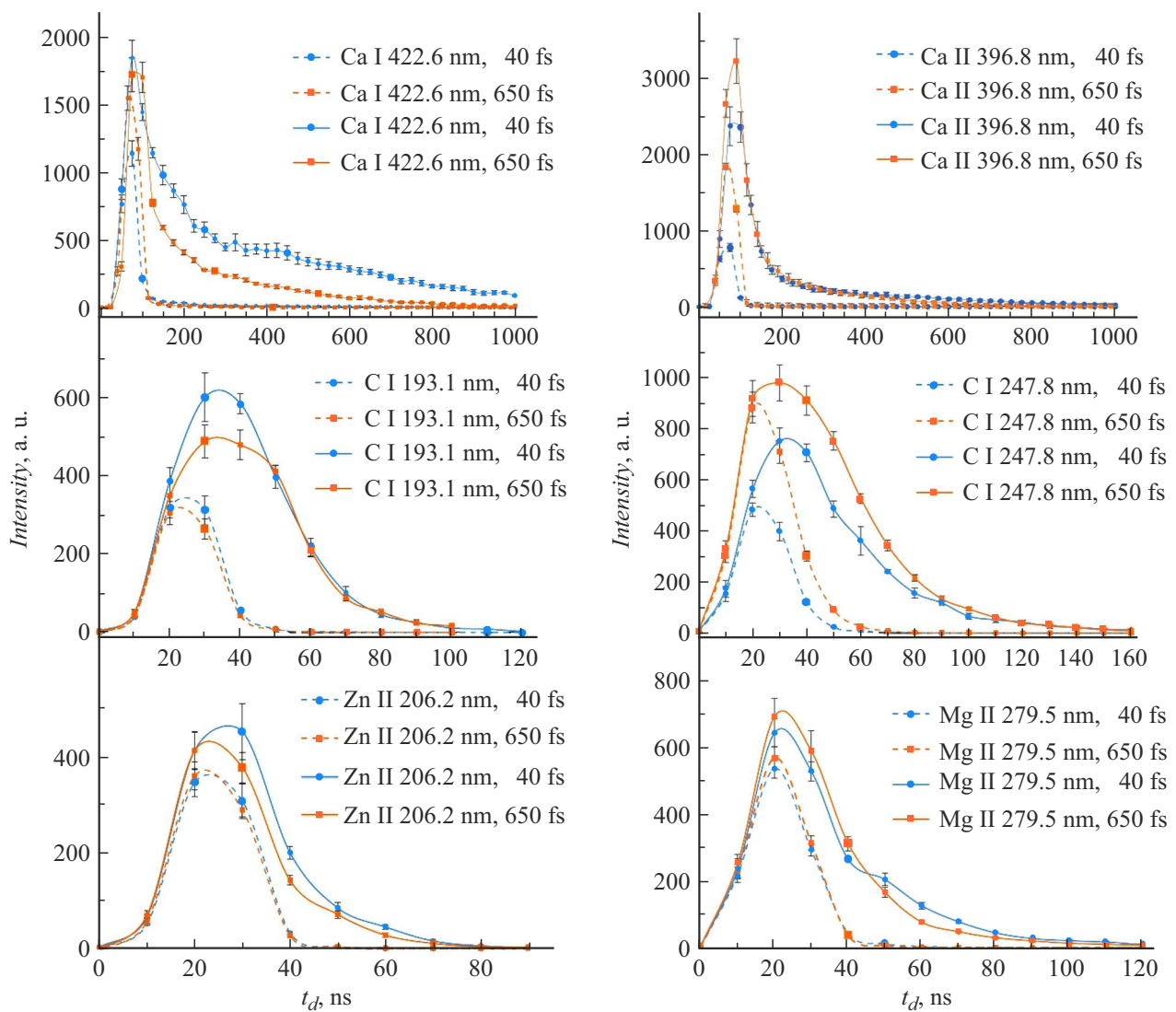


Рис. 2. Зависимости суммы интенсивностей сигнала эмиссионных линий и сплошного спектра под ними (сплошные линии) и интенсивности сплошного спектра (штриховые линии) от задержки регистрации t_d при длительности лазерных импульсов 40 и 650 fs.

мы, генерируемой импульсами длительностью 40 fs на поверхности волоса, зарегистрированные с задержками 20, 40 и 60 ns (линии С I 193.1 nm, Zn II 202.5 nm, Zn II 206.2 nm, Zn I 213.8 nm [15]). На рис. 2 представлена временная зависимость суммы интенсивности эмиссионных линий С I 193.1 nm, С I 247.8 nm, Zn II 206.2 nm, Mg II 279.5 nm, Ca II 396.8 nm, Ca I 422.6 nm и интенсивности сплошного спектра (высота пика), а также интенсивности сплошного спектра плазмы (высота аппроксимированного сплошного спектра на длине волны эмиссионной линии), генерируемой на поверхности волос человека при возбуждении лазерными импульсами длительностью 40 и 650 fs. Время экспозиции регистрируемого сигнала для одиночного лазерного импульса для линий Ca составляло $t_g = 50$ ns, а для линий Mg, Zn и С использовалось время $t_g = 20$ ns. Общее время регистрации в одном измерении ICCD-камеры составляло 4 s (таким образом, накопление сигнала осуществлялось по 400 импульсам лазера при частоте повторения лазерных импульсов 100 Hz), усреднение в каждой точке на рис. 2 производилось по семи измерениям при непрерывной скорости подачи волоса 0.008 mm/s. Из данных зависимостей видно, что в течение 20 ns после воздействия лазерного импульса наблюдается незначительная интенсивность эмиссионных линий Mg, Zn и С на фоне интенсивного сплошного спектра.

Для данных линий максимум интенсивности соответствует задержке $t_d = 40$ ns, при этом интенсивность сплошного спектра к указанному времени значительно снижается (за исключением линии С I 247.8 nm при длительности импульса 650 fs, для которой $t_d = 50$ ns). Свечение эмиссионных линий атомов и однозарядных ионов кальция наблюдается на порядок дольше ($\sim 1 \mu$ s). Максимум интенсивности эмиссионных линий кальция соответствует $t_d \sim 100$ ns, а значительное падение интенсивности сплошного спектра соответствует $t_d \sim 100$ –110 ns. При этом интенсивность линии Ca II 396.8 nm на всем временном промежутке превышает интенсивность сплошного спектра плазмы.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты изучения временной динамики эмиссионных спектров, возбуждаемых на поверхности волос с использованием фемтосекундных импульсов длительностью 40 и 650 fs, показали, что для большинства случаев при регистрации максимально широкого круга химических элементов оптимальная задержка регистрации сигнала относительно лазерного импульса составляет ~ 40 ns. Использование отличной от $t_d = 40$ ns задержки для определенного элемента, такой как $t_d = 50$ ns для линии С I 247.8 nm либо $t_d = 100$ ns для линий Ca I 422.6 nm, Ca II 396.8 nm, позволит улучшить результаты анализа. В случае проведения измерений без временной селекции эмиссионных линий Ca I 422.6 nm, Ca II 396.8 nm, С I 247.8 nm применение лазерных импульсов более короткой длительности предпочтительнее за счет более низкой интенсивности сплошного спектра плазмы.

Соблюдение этических стандартов

Все процедуры, выполненные в исследовании с участием людей, соответствуют этическим стандартам институционального и национального комитета по исследовательской этике и Хельсинкской декларации 1964 г. и ее последующим изменениям или сопоставимым нормам этики. От каждого из включенных в исследование участников было получено информированное добровольное согласие.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Pruss-Ustun, C. Corvalan, *Preventing disease through healthy environments. Towards an estimate of the environmental burden of disease* (WHO, Geneva, 2006).
- [2] J.J. Miranda, A. Taype-Rondan, J.C. Tapia, M.G. Gastanadui-Gonzalez, R. Roman-Carpio, *Med. Hypotheses*, **95**, 39 (2016). DOI: 10.1016/j.mehy.2016.08.009
- [3] I. Cherni, H. Ghalila, S. Hamzaoui, I. Rachdi, F. Daoued, *Appl. Opt.*, **59**, 6774 (2020). DOI: 10.1364/AO.393646
- [4] I. Cherni, H. Ghalila, S. Hamzaoui, I. Rachdi, F. Daoued, N. Jaidane, *OSA Continuum*, **4**, 2053 (2021). DOI: 10.1364/OSAC.430740
- [5] Н.А. Агаджанян, А.В. Скальный, *Химические элементы в среде обитания и экологический портрет человека* (КМК, М., 2001).
- [6] B. Appenzeller, M. Tsatsakis, *Toxicol. Lett.*, **210**, 119 (2011). DOI: 10.1016/j.toxlet.2011.10.021
- [7] I. Cherni, R. Nouir, F. Daoud, S. Hamzaoui, H. Ghalila, *Med. Eng. Phys.*, **103**, 133798 (2022). DOI: 10.1016/j.medengphy.2022.103798
- [8] B.A. Benner, B.C. Levin, in *Hair in toxicology: an important bio-monitor*, ed. by D.J. Tobin (RSC, Cambridge, 2005), p. 127–159.
- [9] M. Yukawa, M. Suzuki-Yasumoto, S. Tanaka, *Sci. Total Environ.*, **38**, 41 (1984). DOI: 10.1016/0048-9697(84)90206-7
- [10] G. Galbács, *Laser-induced breakdown spectroscopy in biological, forensic and materials sciences* (Springer, Cham, 2022).
- [11] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy* (Wiley, 2013).
- [12] С.С. Голик, О.А. Букин, А.А. Ильин, Е.Б. Соколова, А.В. Колесников, М.Ю. Бабий, Ю.Н. Кульчин, А.А. Гальченко, *ЖПС*, **79** (3), 488 (2012). [S.S. Golik, O.A. Bukin, A.A. Il'in, E.B. Sokolova, A.V. Kolesnikov, M.Yu. Babi, Yu.N. Kul'chin, A.A. Gal'chenko, *J. Appl. Spectrosc.*, **79**, 471 (2012). DOI: 10.1007/s10812-012-9625-z].
- [13] T.A. Labutin, V.N. Lednev, A.A. Ilyin, A.M. Popov, *J. Anal. At. Spectrom.*, **31**, 90 (2016). DOI: 10.1039/C5JA00301F
- [14] M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J.-P. Wolf, *J. Appl. Phys.*, **99**, 084701 (2006). DOI: 10.1063/1.2187107
- [15] NIST LIBS database [Электронный ресурс]. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html>