

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ, ИЗДЕЛИЙ, ВЕЩЕСТВ И ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ / METHODS AND DEVICES FOR CONTROL AND DIAGNOSTICS OF MATERIALS, PRODUCTS, SUBSTANCES AND THE NATURAL ENVIRONMENT

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.11>

УЛУЧШЕНИЕ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ В ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ИСКРОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВОЛОС ЧЕЛОВЕКА ПРИ ПОСТОБРАБОТКЕ РЕГИСТРИРУЕМОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА

Научная статья

Боровский А.В.¹, Анкушев А.С.², Голик С.С.^{3,*}

³ORCID : 0000-0003-4199-4163;

¹ Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Российская Федерация

^{2,3} Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Российская Федерация

³ Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (golik.ss[at]dvfu.ru)

Аннотация

Проведены экспериментальные исследования интенсивности спектральных линий углерода CI (193.1 нм) в лазерной плазме, генерируемой на поверхности волос человека при фокусировке импульсов длительностью 40 фс и 650 фс и энергией 1 мДж без предварительной пробоподготовки.

Показано, что без применения постобработки регистрируемого сигнала воспроизводимость измерений составляет 13,7% для плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью 40 фс и 15,3% для плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью 650 фс. Применение постобработки сигнала позволило значительно улучшить воспроизводимость спектроопределений: в 3,9 раза для импульсов длительностью 40 фс и 1,68 раза для импульсов длительностью 650 фс.

Ключевые слова: эмиссионный спектр, фемтосекундная лазерная искровая спектроскопия, волос человека, биообразцы.

IMPROVING THE REPRODUCIBILITY OF MEASUREMENTS IN FEMTOSECOND LASER SPARK SPECTROSCOPY OF HUMAN HAIR WITH POST-PROCESSING OF THE REGISTERED ANALYTICAL SIGNAL

Research article

Borovskiy A.V.¹, Ankushev A.S.², Golik S.^{3,*}

³ORCID : 0000-0003-4199-4163;

¹ Far Eastern National University, Vladivostok, Russian Federation

^{2,3} Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation

³ Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

* Corresponding author (golik.ss[at]dvfu.ru)

Abstract

Experimental studies of the intensity of spectral lines of CI carbon (193.1 nm) in the laser plasma generated on the surface of human hair at focusing pulses of 40 fs and 650 fs duration and energy of 1 mJ without preliminary sample preparation were carried out.

It was shown that without using the post-processing of the registered signal, the reproducibility of measurements is 13.7% for plasma generated by laser impulses with a duration of 40 fs and 15.3% for plasma generated by laser impulses with a duration of 650 fs. Application of signal post-processing significantly improved the reproducibility of spectrodetermination: 3.9 times for impulses of 40 fs duration and 1.68 times for impulses of 650 fs duration.

Keywords: emission spectrum, femtosecond laser spark spectroscopy, human hair, biosamples.

Введение

Содержание химических элементов в волосах человека может рассматриваться как показатель уровня химических элементов в других тканях, а также отражать минеральный обмен в организме [1], [2] В работах [3], [4], [5] было показано, что волосы являются ценным индикатором загрязнения окружающей среды, кроме того, при анализе волос возможно проводить ретроспективный анализ элементарного состава в зависимости от длины анализируемого образца. Одним из перспективных методов определения химического состава биологических объектов в режиме реального времени является метод лазерной искровой спектроскопии (ЛИС) [6], [7]. К преимуществам ЛИС относят отсутствие подготовки проб для анализа, оперативность, малое разрушающее действие на образец, дистанционность, широкий спектр одновременно определяемых химических элементов. В последние годы метод ЛИС начал активно применяться как для качественного, так и для количественного спектрального анализа биологических образцов [8], [10], [12], [13]. Применение импульсов фемтосекундной длительности в ЛИС позволило значительно повысить чувствительности данного метода [14]. Несмотря на актуальность, в настоящее время существует относительно немного работ по развитию метода ЛИС биообразцов, обзор которых представлен в [15], [16]. В проводимых ранее исследованиях, в основном, использовались гомогенизированные биообразцы при анализе ЛИС с использованием

лазерных импульсов наносекундой длительности. Однако существует ряд задач, где требуется определять изменение содержания элементов в волосе с привязкой ко времени его роста. При анализе волос это возможно сделать если исследовать их по длине без предварительной пробоподготовки. Для решения таких задач необходимо, помимо определения оптимальных условий возбуждения и регистрации аналитического сигнала метода ЛИС, использовать устройство позиционирования одиночного волоса относительно фокусирующей линзы. Последнее может повлиять на конечный результат анализа, в том числе из-за влияния системы позиционирования. Одной из важнейших аналитических характеристик метода ЛИС является воспроизводимость спектроопределений [7]. В случае анализа неоднородных образцов либо образцов без пробоподготовки целесообразно выявлять и исключать из результатов анализа некорректно полученные данные путем обработки сигнала после измерений [17].

Целью данной работы является проведение экспериментальных исследований интенсивности спектральных линий в плазме, генерируемой на поверхности волос человека при фокусировке лазерных импульсов фемтосекундной длительности и повышение воспроизводимости спектроопределений за счет обработки сигнала после измерений.

Методы и принципы исследования

Для исследования возможностей анализа элементного состава волос человека методом лазерной искровой спектроскопии создан экспериментальный стенд, схема которого представлена на рисунке 1.

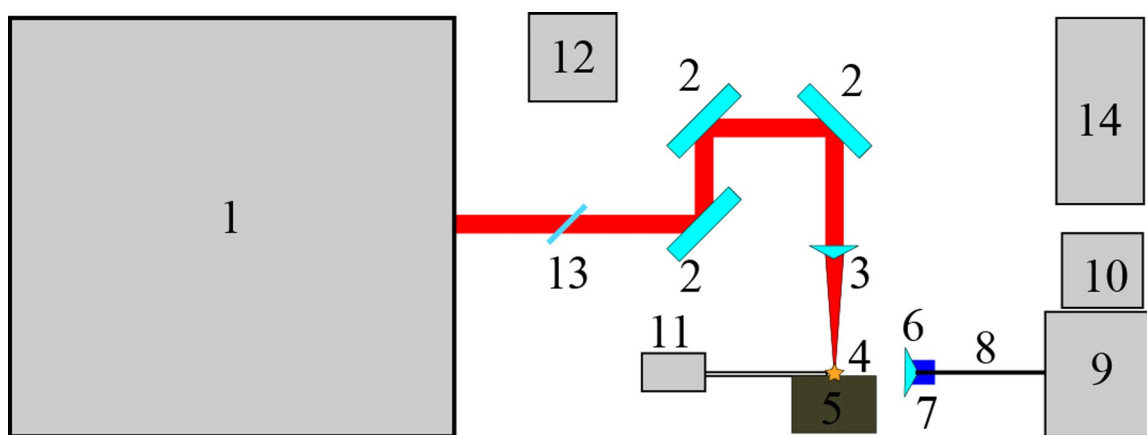


Рисунок 1 - Схема экспериментальной установки:

1 - фемтосекундный комплекс Spitfire Pro 40F (Spectra Physics, США), 2 - двухчастотные зеркала UFM10R (Thorlabs, США), 3 - фокусирующая оптика, 4 - образец (волос человека), 5 - блока подачи образца, 6 - собирающая линза LA4380 (Thorlabs, США), 7 - коллиматор CVH100-COL (Thorlabs, США), 8 - световод P600-2-SR (Ocean Optics, США), 9 - спектрограф SpectraPro2500i (Princeton Instruments, США), 10 - ICCD камера PicoStar HR (LaVision, Германия), 11 - аспиратор, 12 - автокоррелятор PSCOUT PL-SP-LF (Spectra Physics, США), 13 - диэлектрический светоделитель с коэффициентом отражения 3% на откидной держалке, 14 - персональный компьютер
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.11.1>

В качестве источника лазерного излучения использован фемтосекундный комплекс Spitfire Pro 40F (Spectra Physics, США) (1). Данный лазерный комплекс обеспечивает генерацию импульсов длительностью от сотен пикосекунд до ~40 фс на центральной длине волны 800 нм с энергией в одиночном импульсе 1 мДж, частотой повторения импульсов до 1 кГц. Лазерное излучение по системе двухчастотных зеркал (2) UFM10R (Thorlabs) направляется на фокусирующую линзу (3) с фокусным расстоянием 50 мм. Излучение фокусировалось на образец (4) на расстоянии 0.5 мм от выходного отверстия блока подачи образца (5). Излучение плазмы собиралось кварцевой линзой (6) LA4380 (Thorlabs, США) с фокусным расстоянием 100 мм, установленной соосно с исследуемым образцом, на расстояние от него меньше фокусного, так чтобы весь плазменный факел (диаметр ≈ 1 мм) был в поле зрения приемной системы. Далее излучение передавалось в коллиматор (7) CVH100-COL (Thorlabs, США) с апертурой 10 мм и по световоду (8) P600-2-SR (Ocean Optics, США) со световым диаметром 0.6 мм поступало на входную щель спектрографа (9) SpectraPro2500i (Princeton Instruments, США), решетка 1200 штр/мм, сопряженного с ICCD камерой PicoStar HR (LaVision, Германия) (10). Управление ICCD PicoStar HR и спектрографом осуществляется с помощью программного обеспечения «DaVis». Для удаления продуктов лазерной абляции образца в процессе анализа использовался воздушный аспиратор (11). Для контроля длительности лазерного излучения использовался автокоррелятор (12) PSCOUT PL-SP-LF (Spectra Physics, США) на вход которого направлялась часть лазерного излучения с помощью диэлектрического светоделителя с коэффициентом отражения 3%, установленного на откидной держалке (13). Управление экспериментальным стендом осуществлялось с помощью персонального компьютера (14). Постобработка полученных спектральных данных проводилась на персональном компьютере (14) в созданном программном комплексе на платформе MATLAB компании MathWorks (лицензия #1088659).

В данной работе использованы следующие параметры экспериментального комплекса: частота повторений импульсов лазерного излучения - 100 Гц, энергия лазерного излучения для длительности импульсов 650 фс – 1.08 мДж, для длительности импульса 40 фс – 1.14 мДж, ширина входной щели спектрометра – 50 мкм, дифракционная решетка 1200 штрих/мм (максимум блеска на длине волны 300 нм), время экспозиции для одиночного импульса – 1,9

мкс, время накопления сигнала – 4 секунды. В качестве образцов использовались мужские волосы человека среднего возраста.

Основные результаты

В работе исследовалась воспроизводимость эмиссионной линии углерода C I (193.1 нм) в лазерной плазме, выбор данной эмиссионной линии обусловлен ее интенсивностью и тем, что концентрация углерода в волосах человека является максимальной из всех химических элементов. На рисунке 2 представлена матрица данных регистрирующей камеры без объединения пикселей с разрешением 1024*1280, по оси абсцисс отложены длины волн в относительных единицах (на данном рисунке не применена калибровка по длинам волн), по оси ординат – высота регистрируемого сигнала в относительных единицах. Регистрируемые эмиссионные линии в плазме, генерируемой на поверхности волоса на рисунке 2 представлены желтым цветом, линия углерода C I (193.1 нм) обозначена красным. Из рисунка 2 видно, что на матрицу используемого детектора попадает излучение со световода диаметром 600 мкм, расположенного на входной щели спектрометра, при этом регистрируемый сигнал занимает только область между 550 и 650 пикселями по высоте матрицы. На рисунке 3 представлен результат усреднения 10 матриц данных по высоте щели, полученных из 10 последовательных измерений спектров плазмы, генерируемой на поверхности волоса человека при фокусировке лазерных импульсов длительностью 40 фс.

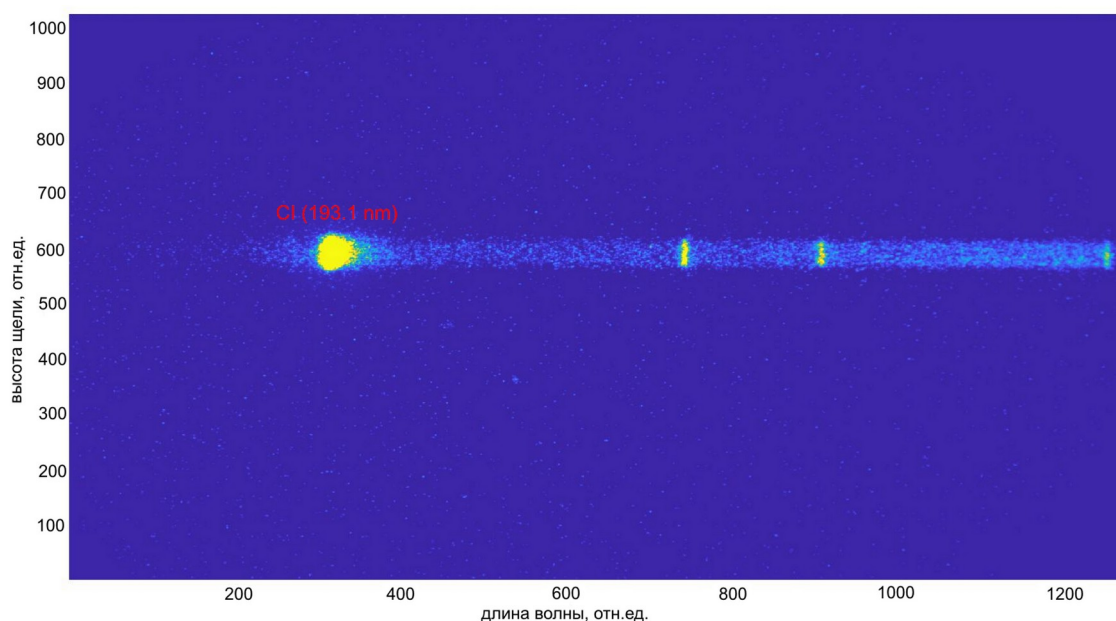


Рисунок 2 - Исходная матрица данных детектора.

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.11.2>

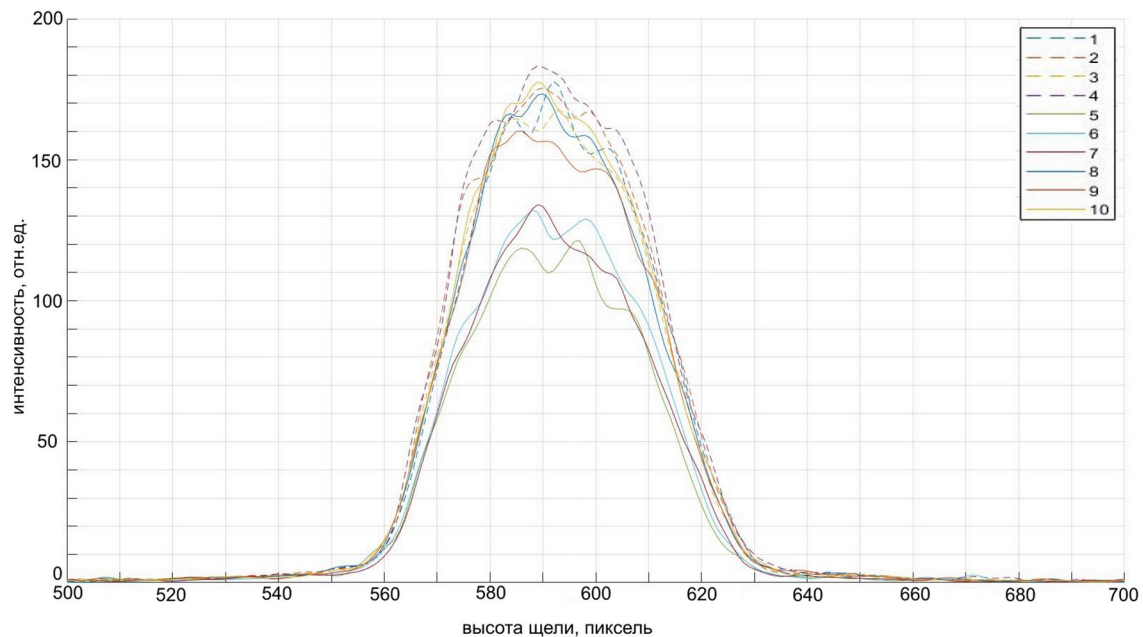


Рисунок 3 - Усреднение интегральной интенсивности сигнала 10-ти измерений по высоте щели спектрометра.
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.11.3>

Из рисунка 3 видно, что оптимальный диапазон регистрируемого сигнала по высоте щели находится в пределах 557-630 пикселей, при этом наблюдается значительное отличие интенсивности 5, 6, 7 измерений, обусловленное отсутствием оптимальной фокусировки лазерного излучения на поверхности волоса. На рисунке 4 представлены спектры линий углерода C I (193.1 нм) в плазме, генерируемой на поверхности волос импульсами длительностью 40 фс с учетом исключения 5, 6, 7 измерений.

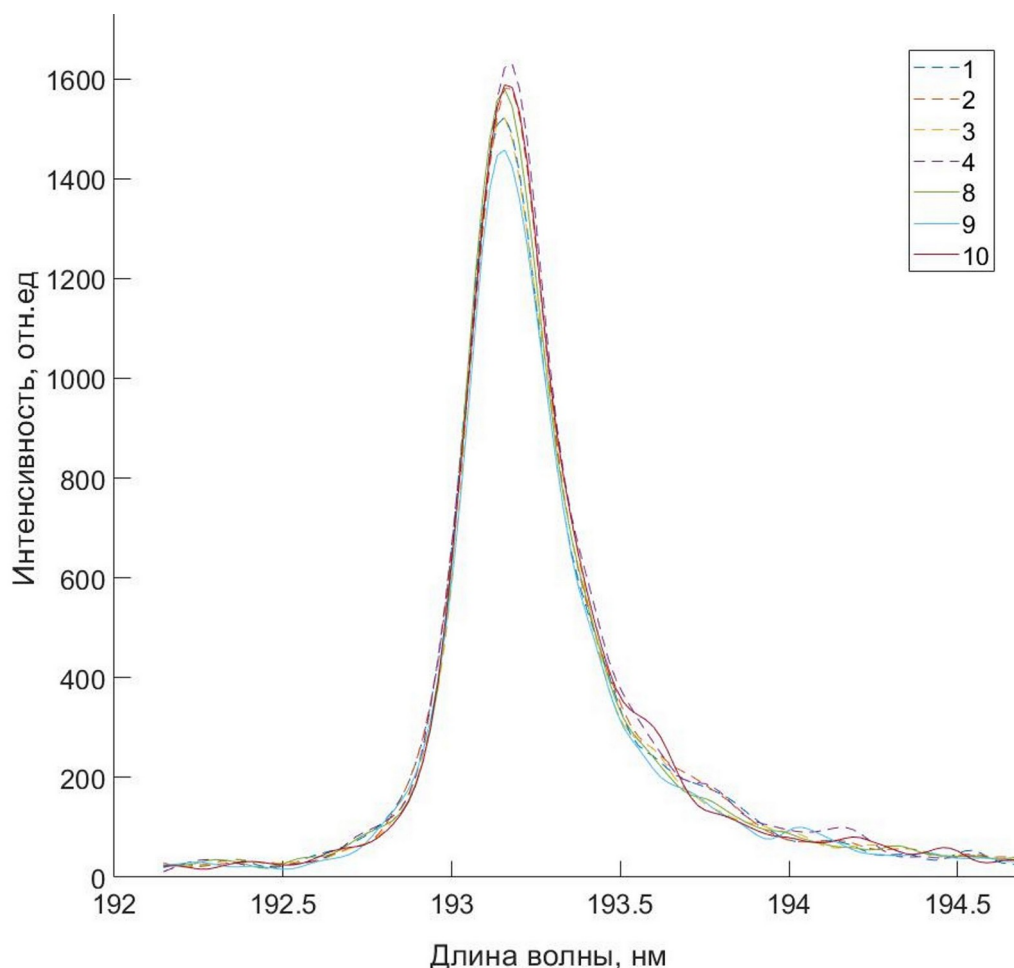


Рисунок 4 - Спектры плазмы: линии углерода CI (193.1 нм).

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.11.4>

На рисунке 5 приведены зависимости интенсивности эмиссионных линий углерода CI (193.1 нм) от номера измерения N, квадратные маркеры – плазма генерировалась лазерными импульсами длительностью 650 фс, треугольные маркеры – длительностью 40 фс, пунктирные линии – результат постобработки регистрируемого сигнала.

Воспроизводимость измерений (отклонение выборки измерений от среднего арифметического M) в ЛИС определяется следующим выражением [7]:

$$s = \left[\frac{\sum (x_i - M)^2}{(n-1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

где x_i – выборка результатов, n – число измерений.

Исходя из полученных данных, усредненная интенсивность линии углерода CI (193.1 нм) в плазме, генерируемой на поверхности волос импульсами длительностью 650 фс: по 6 измерениям – 1476 отн.ед., воспроизводимость – 9,1%, по 11 измерениям – 1500 отн.ед., воспроизводимость – 15,3%. Усредненная интенсивность линии углерода в плазме, генерируемой импульсами длительностью 40 фс на поверхности волос по 7 измерениям 1310 – отн.ед., воспроизводимость – 3,5%, по 10 измерениям – 1210 отн.ед., воспроизводимость – 13,7%.

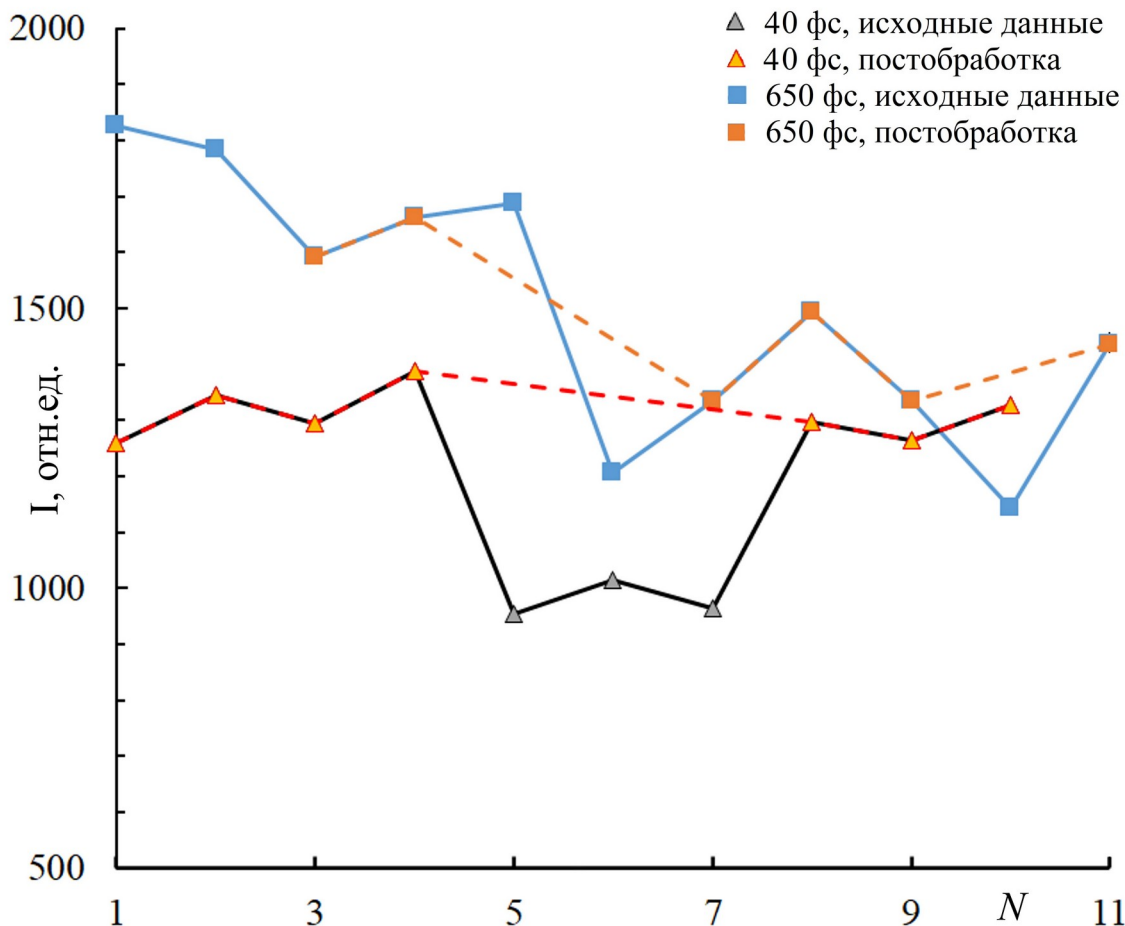


Рисунок 5 - График зависимости интенсивности эмиссионных линий углерода CI (193.1 нм) от номера измерения N.
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.122.11.5>

Заключение

Экспериментально исследованы интенсивности спектральных линий углерода в лазерной плазме, генерируемой на поверхности волос человека при фокусировке импульсов длительностью 40 фс и 650 фс и энергией 1 мДж без предварительной пробоподготовки. Показано, что без применения постобработки регистрируемого сигнала воспроизводимость измерений составляет 13,7% для плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью 40 фс и 15,3% для плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью 650 фс. Применение постобработки сигнала позволило значительно улучшить воспроизводимость измерений в данном методе: в 3,9 раза для импульсов длительностью 40 фс и 1,68 раза для импульсов длительностью 650 фс.

Финансирование

FZNS-2020-0003 № 0657-2020-0003

Благодарности

Работа по измерению спектров выполнена при поддержке проекта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FZNS-2020-0003 № 0657-2020-0003, обработка данных проводилась программными средствами, разработанными при поддержке гранта РФФИ 19-32-90194 Аспиранты.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

FZNS-2020-0003 № 0657-2020-0003

Acknowledgement

Work on the measurement of spectrums was supported by project FZNS-2020-0003 No. 0657-2020-0003 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation; data processing was carried out using software developed with the support of RFBR grant 19-32-90194 Postgraduate students.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Cremers D.A. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy / D.A. Cremers – Chichester: Wiley & Sons, 2006. – 393 p.
2. Miziolek A. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) fundamentals and applications / A. Miziolek – Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – 300 p.
3. Chitturi R. A review on role of essential trace elements in health and disease. / R. Chitturi // J. Dr. NTR Univ. Health Sci. – 2015. – № 4.
4. Krafft C. Analysis of human brain tissue, brain tumors and tumor cells by infrared spectroscopic mapping. / C. Krafft // *Analyst*. – 2004. – № 129.
5. Tran M. Determination of C : H : O : N ratios in solid organic compounds by laser-induced plasma spectroscopy. / M. Tran // *J. Anal. Atomic Spectrom.* – 2001. – № 16.
6. Busser B. Elemental imaging using laser-induced breakdown spectroscopy: a new and promising approach for biological and medical applications. / B. Busser // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – № 358.
7. Labutin T. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. / T. Labutin // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2016. – № 31.
8. Li J. Identification of Graves' ophthalmology by laser-induced breakdown spectroscopy combined with machine learning method. / J. Li // *Front. Optoelectron.* – 2020. – № 14.
9. Phelps R.W. Interrelationships of blood and hair mercury concentrations in a North American population exposed to methylmercury. / R.W. Phelps // *Arch Environ Health*. – 1980. – № 35.
10. Marin A. Laser-Induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the analyses of faunal bones: assembling of individuals and elemental quantification. / A. Marin // *Optik*. – 2020. – № 218.
11. Rehse S. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): an overview of recent progress and future potential for biomedical applications. / S. Rehse // *Journal of medical engineering & technology*. – 2012. – № 36.
12. Lazic V. Laser-induced breakdown spectroscopy in water: Improvement of the detection threshold by signal processing. / V. Lazic // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2005. – № 60.
13. Weiss D. Lead content of human hair. / D. Weiss // *Science*. – 1972. – № 178.
14. Giovanoli-Jakubczak T. Measurement of mercury in human hair. / T. Giovanoli-Jakubczak // *Arch Environ Health*. – 1974. – № 28.
15. Bahreini M. Possibility of thyroidism diagnosis by laser induced breakdown spectroscopy of human fingernail. / M. Bahreini // *J. Lasers Med. Sci.* – 2012. – № 3.
16. Singh V. Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a review. / V. Singh // *Lasers in medical science*. – 2011. – № 26.
17. Tognoni E. Quantitative microanalysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches. / E. Tognoni // *Spectrochim. Acta B*. – 2002. – № 57.