

НАПРАВЛЕННОЕ ЗАМОРАЖИВАНИЕ СУСПЕНЗИИ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДА ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

М. А. Шевченко¹, В. В. Воронова^{1,2}, Н. В. Чернега¹, С. Ф. Уманская¹,
А. Н. Маресев¹, А. Э. Саларидзе¹, М. А. Карпов¹

Предложен и исследован способ повышения чувствительности лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии путем направленного замораживания суспензии частиц. При подборе определенных условий заморозки происходит вытеснение частиц фронтом раздела фаз и их концентрация на поверхности, что приводит к увеличению интенсивности эмиссионных линий. В рамках данного метода реализованы 2 конфигурации заморозки: приводящая к образованию плотноупакованного плоского слоя частиц и концентрирующая частицы в малом объеме на поверхности образца. В первом случае, при однонаправленном движении фронта, максимальное усиление сигнала по сравнению с жидким образцом составило 15–20 раз. Концентрация в малом объеме позволила повысить интенсивность по сравнению с однонаправленной заморозкой еще почти на порядок при низких концентрациях частиц. Данный метод может быть использован как для изучения элементного анализа самих частиц, так и адсорбированных на их поверхности веществ.

Ключевые слова: плазма, наночастица, спектроскопия, элементный анализ, суспензия.

Введение. Одним из наиболее перспективных методов определения качественного и количественного элементного состава образцов является лазерно-искровая эмиссионная

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: mishev87@mail.ru.

² МГТУ им. Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1.

спектроскопия (ЛИЭС) благодаря возможности локального и дистанционного определения, простоте пробоподготовки и возможности измерений в режиме реального времени [1–3]. Метод позволяет проводить исследования объектов, находящихся в любых агрегатных состояниях: жидких, твердых, газообразных. Кроме того, возможен элементный анализ различных дисперсных систем, таких как гели, аэрозоли и суспензии [4–6].

Дисперсные коллоидные системы в виде взвешенных в жидкости частиц размером от единиц нанометров до десятков микрон широко представлены в окружающей среде в виде минеральных, органических включений, а также биологических объектов, и оказывают большое влияние на экологию и происходящие физико-химические процессы. Суспензии искусственно синтезированных нано- и субмикронных частиц имеют множество различных применений от медицины до оптоэлектроники [7, 8]. Качественный и количественный анализ элементного состава таких систем представляет интерес для широкого круга задач, от безопасности окружающей среды и медицинской диагностики до оптимизации технологий синтеза.

Однако при анализе жидкостей возникает ряд таких трудностей, как разбрызгивание, возникновение кавитационных пузырьков и короткое время жизни плазмы [9], приводящих к снижению точности, чувствительности и пределов обнаружения при исследовании с помощью ЛИЭС. Для преодоления этих проблем существует множество различных методов, среди которых наиболее перспективным и эффективным является преобразование образца из жидкого состояния в твердое различными способами [10].

Одним из распространенных методов для предварительной концентрации элементов исследуемых аналитов при переводе жидких образцов в твердую фазу является нанесение жидкостей на различные твердые подложки. Это могут быть металлы, диэлектрики, полупроводники [11, 12], различного рода мембраны и фильтры [13, 14], текстурированные гидрофобные подложки [15] для более однородного распределения твердой взвеси и преодоления эффекта кофейного кольца [16]. Кроме того, наличие структуры приводит к повышению интенсивности сигнала вследствие увеличения локального поля из-за локализованного плазмонного резонанса на наноразмерных неоднородностях. Данный эффект используется по аналогии с SERS-подложками для повышения эффективности ЛИЭС при использовании как случайных неоднородностей, так и упорядоченных структур, позволяющим более точно управлять положением резонанса [17, 18].

Существуют и другие способы, такие как образование твердого осадка, содержащего исследуемые элементы [19], или адсорбция веществ на поверхности частиц с последующей фильтрацией [20].

В рамках данной работы предлагается использование метода направленной заморозки в качестве способа увеличения чувствительности ЛИЭС. Известно, что при замерзании суспензий со скоростью меньше критической (она зависит от радиуса частиц, вязкости жидкости и т. д. [21]) происходит вытеснение частиц фронтом раздела фаз и образование их плотноупакованного слоя на границе замерзания [22]. Данный метод, в частности, применяется для синтезирования различных наноструктур и пористых материалов и в литературе известен как ice-templating [23]. Локальное увеличение концентрации частиц используется также для повышения эффективности различных нелинейных оптических эффектов при лазерной накачке [24, 25]. Таким образом можно значительно повысить чувствительность метода ЛИЭС при проведении элементного анализа как самих частиц, так и адсорбированных на их поверхности веществ.

Следует отметить, что замораживание жидкости как способ повышения интенсивности линий ЛИЭС использовался ранее [26], но только за счет исключения разбрызгивания и возникающих волн, и как правило производился мгновенно с помощью жидкого азота.

Методика эксперимента и объект исследования. В качестве объекта исследований наночастицы ZnO. Благодаря своим свойствам, таким как высокая электрохимическая активность и химическая стабильность, а также широкая запрещенная зона, высокая прочность связи, биосовместимость, низкая токсичность, обладают большим потенциалом для различных применений от оптоэлектроники до биомедицины.

Измерения проводились с водной суспензией частиц ZnO с радиусом частиц ~ 30 нм. На рис. 1(a) показано распределение по размерам, полученное методом динамического рассеяния света. На рис. 1(b) представлен спектр экстинкции суспензии. При используемых в эксперименте длинах волн поглощение практически отсутствует.

Регистрация спектров ЛИЭС происходила по схеме на рис. 2: излучение пикосекундного Nd:YAG лазера на длине волны 1064 нм ($\tau = 30$ пс) фокусировалось на образец (фокусное расстояние 7 см, диаметр пучка 8 см). Излучение образовавшейся в результате плазмы с помощью микрообъектива заводилось через оптоволокно в спектрометр Ocean с разрешением 1 нм. Энергия импульса составляла 3 мДж при интенсивности порядка 10^{12} Вт/см². Спектр регистрировался в одноимпульсном режиме, после каждого выстрела образец смещался. Усреднение сигнала производилось по 15 спектрам.

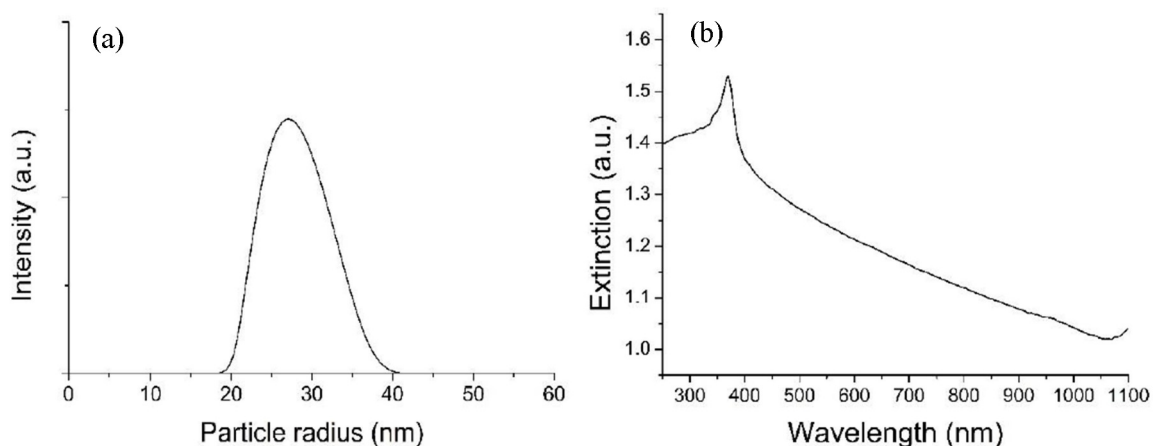


Рис. 1: (a) Распределение частиц оксида цинка по размерам; (b) спектр экстинкции суспензии частиц оксида цинка.

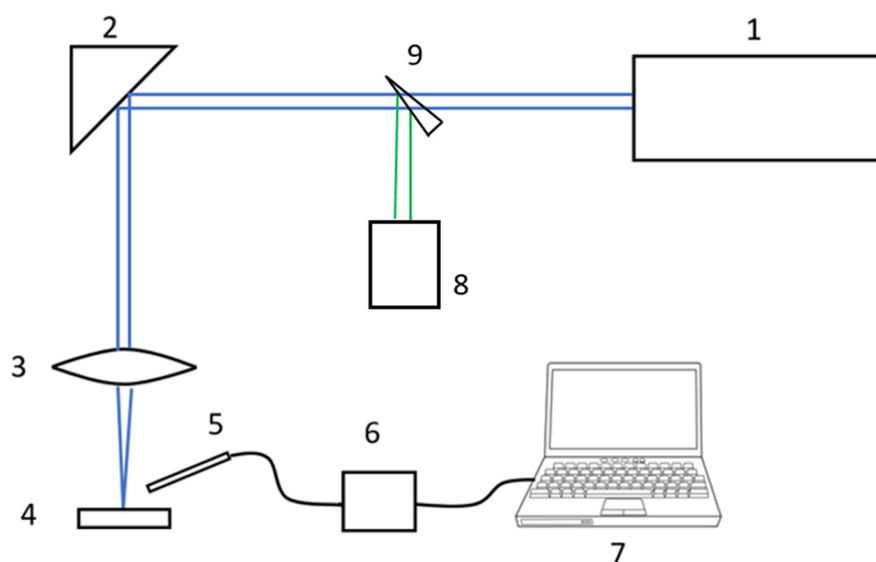
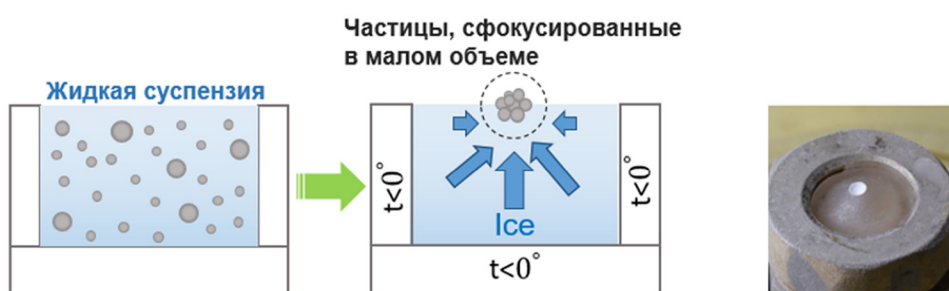


Рис. 2: Схема установки для регистрации спектров ЛИЭС: 1 – пикосекундный лазер Nd:YAG, 2 – стеклянная призма, 3 – собирающая линза, 4 – образец (суспензия в металлической или пластиковой шайбе и элемент Пельтье), 5 – оптоволокно, 6 – спектрометр, 7 – персональный компьютер, 8 – непрерывный лазер, 9 – стеклянный клин.

При помощи непрерывного лазера, соосного с импульсным, проводилась юстировка и наведение на определенную область образца. Идентификация и сопоставление спектральных линий цинка производились в соответствии с базой NIST.

Заморозка суспензии производилась при помощи элемента Пельтье. Минимальная температура поверхности составляла $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость движения ледяного фронта около 1.5 мм/мин . Изменение скорости в диапазоне, возможном в рамках данного экспериментальной установки ($1\text{--}10\text{ мм/мин}$), практически не влияло на эффективность вытеснения частиц. Условием полного вытеснения частиц на поверхность является движение фронта со скоростью намного меньшей критической, которая обратно пропорциональна радиусу частиц.

Метод концентрической заморозки



Метод направленной заморозки

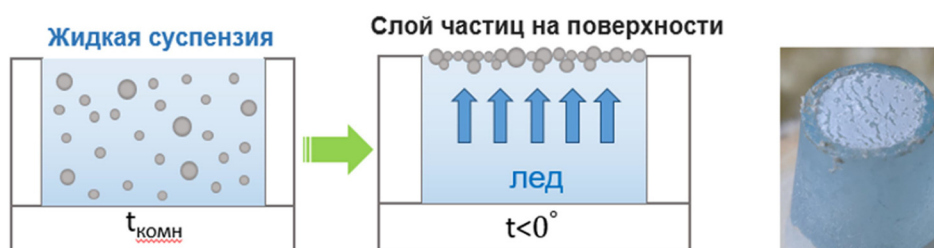


Рис. 3: Схема однонаправленного и концентрического методов заморозки и фотографии образовавшихся в результате плотноупакованных слоев частиц.

Для управления конфигурацией замороженного слоя частиц были использованы 2 ячейки с различной теплопроводностью: металлическая и пластиковая. В металлической, т. к. температура стенок и дна ячейки была ниже температуры замерзания жидкости, движение фронта раздела фаз происходило снизу и с боков, в результате частицы концентрировались в малом объеме на поверхности. При использовании пластиковой ячейки движение фронта происходило только в одном направлении, снизу вверх, и частицы вытеснялись равномерным слоем на поверхность образца (схематичное изображение методов представлено на рис. 3).

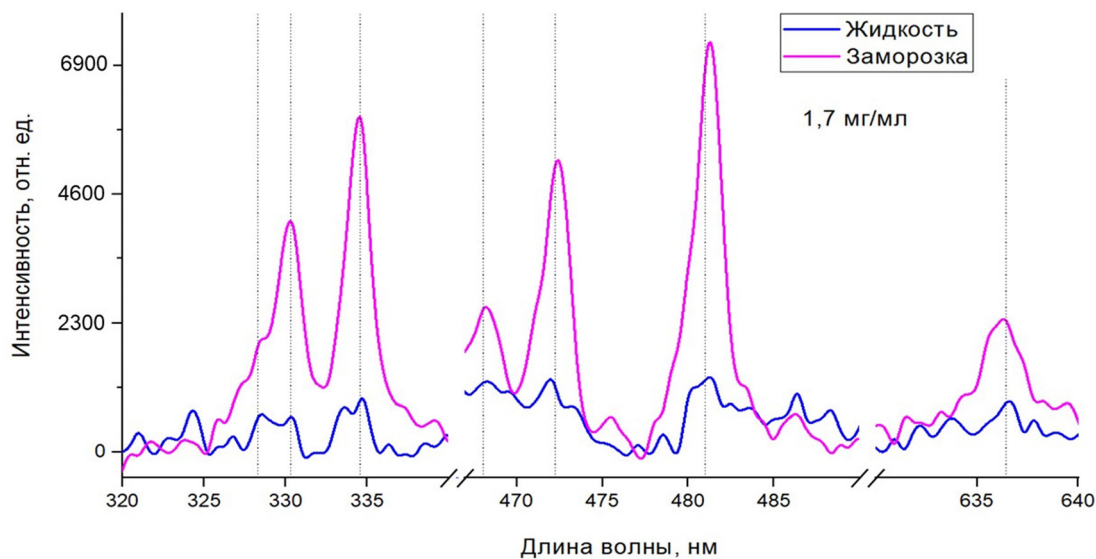


Рис. 4: Линии Zn-I для жидкой суспензии (синий) и замороженной (розовый) в пластиковой ячейке при концентрации 1.7 мг/мл.

Результаты. Минимальная концентрация жидкой суспензии, при которой наблюдались линии, соответствующие Zn, составляла 1.7 мг/мл. Для замороженных суспензий как в металлической, так и пластиковой ячейках – 0.1 мг/мл. Причем для концентрической заморозки данный порог связан с тем, что для дальнейшего повышения чувствительности необходимо использование более точной системы позиционирования для совмещения лазерного пятна с ансамблем частиц.

На рис. 4 показаны линии Zn-I (328.2, 330.2, 334.5, 468, 472, 481.5, 636.5 нм) для жидкой суспензии и после ее замораживания в пластиковой ячейке при концентрации 1.7 мг/мл.

Таким образом, метод однонаправленной заморозки суспензии позволил увеличить интенсивность сигнала ЛИЭС в 15–20 раз.

Затем исследовалось влияние конфигурации заморозки на концентрационную зависимость интенсивности линии цинка с длиной волны 481.5 нм. Полученные данные представлены на рис. 5. Для однонаправленной заморозки зависимость интенсивности линии цинка от концентрации имеет практически линейный характер: при уменьшении концентрации снижается толщина плотноупакованного слоя и количество взаимодействующих с излучением частиц. Полученную прямую можно использовать в качестве калибровочной для количественного определения концентрации частиц. Кроме того, при больших концентрациях относительный разброс значений уменьшается, это связа-

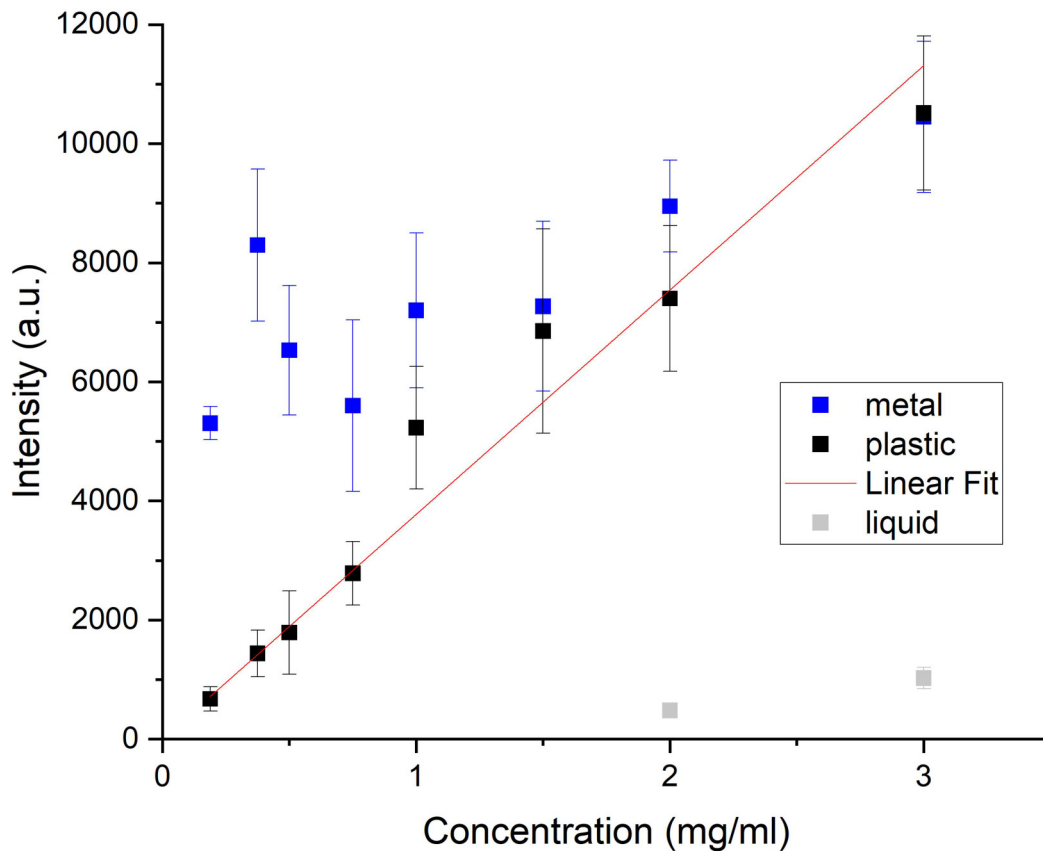


Рис. 5: График зависимости интенсивности линии цинка 481 нм от концентрации частиц для концентрической (синие точки) и однонаправленной (черные точки) конфигураций заморозок.

но с тем, что слой частиц становится толще и уменьшается относительное изменение его толщины от точки к точке.

Отсутствие насыщения в зависимости интенсивности от концентрации для данного метода показывает, что толщина слоя не превышала глубину области взаимодействия излучения с образцом.

Для концентрической заморозки, при использовании металлической ячейки, зависимость от концентрации имеет нелинейный характер (рис. 5). Это связано с тем, что при такой конфигурации толщина образующегося слоя не пропорциональна концентрации, форма слоя является сложной, а также может быть более плотной упаковка частиц. Следует отметить, что в случае концентрической заморозки, параметры плотноупакованного слоя гораздо более чувствительны к условиям процесса, таким как концентрация частиц, скорость движения фронта, геометрия ячейки, что вносит вклад в

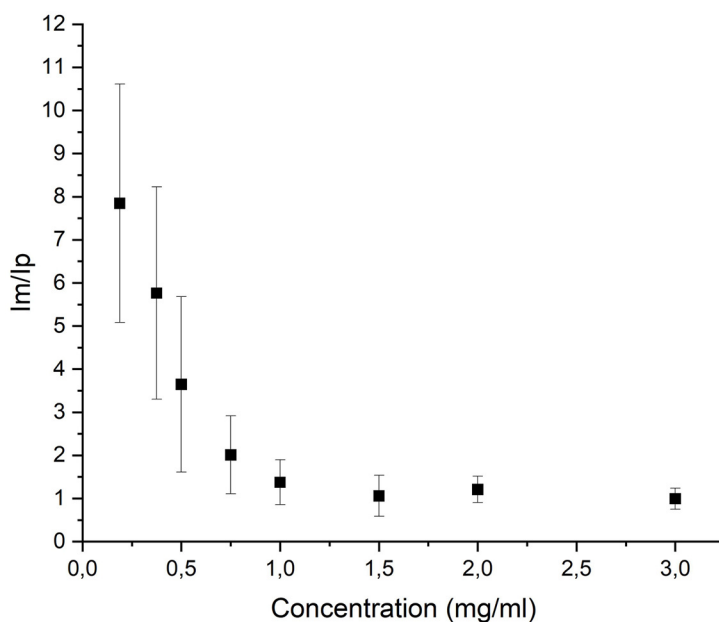


Рис. 6: График зависимости отношения интенсивностей линии цинка в суспензиях, замороженной в металлической ячейке к замороженной в пластике от концентрации частиц.

разброс регистрируемого сигнала. Тем не менее, данный способ позволяет существенно повысить чувствительность метода при снижении концентрации частиц.

На рис. 6 представлен график зависимости отношения интенсивностей линии цинка для суспензии, замороженной в металлической и пластиковой ячейках. При уменьшении концентрации наблюдается резкий рост усиления сигнала. Максимальное увеличение сигнала составило 8 раз при концентрации 0,2 мг/мл. Таким образом, при концентрациях менее 1 мг/мл использование концентрической заморозки позволяет существенно повысить чувствительность, однако при малых концентрациях требуется система точного позиционирования фокальной перетяжки на образовавшемся конгломерате частиц.

Заключение. В работе был предложен и экспериментально исследован метод направленной заморозки суспензий как способа повышения чувствительности ЛИЭС.

В рамках данной работы реализованы 2 конфигурации заморозки – однонаправленная и концентрическая.

В случае однонаправленной заморозки максимальное усиление сигнала по сравнению с жидким образцом составило 15–20 раз. Зависимость интенсивности линии Zn от концентрации частиц для данной конфигурации является линейной и может использоваться в качестве калибровочной для определения концентрации частиц. Метод концен-

трической заморозки позволяет повысить чувствительность ЛИЭС при концентрациях частиц менее 1 мг/мл. Увеличение чувствительности по сравнению с однонаправленной заморозкой составило 8 раз при концентрации 0.2 мг/мл.

Данный метод может быть использован как для изучения элементного анализа самих частиц, так и адсорбированных на их поверхности веществ. Кроме того, он может быть реализован на микрофлюидном чипе для исследования суспензий малых концентраций и объемов и является обратимым.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект No. 19-79-30086-P).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2013).
- [2] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, et al., *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) fundamentals and applications*, 122 (2006). DOI: 10.1017/CBO9780511541261.004.
- [3] M. Cui, S. Xiong, N. Yang, et al., *Applied Spectroscopy Reviews* **60**(3), 243 (2025). <https://doi.org/10.1080/05704928.2024.2398196>.
- [4] N. Aras, S. Yalcin, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **29**(3), 545 (2014). DOI: 10.1039/C3JA50225B.
- [5] H. Ji, Y. Ding, L. Zhang, et al., *Applied Spectroscopy Reviews* **56**(3), 193 (2021). <https://doi.org/10.1080/05704928.2020.1780604>.
- [6] J. C. D. Rosado, D. L'hermite, Y. Levi, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **74**, 80 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.021>.
- [7] S. D. Caruthers, S. A. Wickline, G. M. Lanza, *Curr. Opin. Biotechnol.* **18**, 26 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2007.01.006>.
- [8] R. J. Martín-Palma, J. Martínez-Duart, F. Agulló-Rueda, *Nanotechnology for microelectronics and optoelectronics* (Elsevier, 2006).
- [9] S. C. Jantzi, V. Motto-Ros, F. Trichard, et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **115**, 52 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.11.002>.
- [10] N. Schlatter, B. G. Lottermoser, *Spectroscopy Journal* **2**(1), 1 (2024). <https://doi.org/10.3390/spectroscj2010001>.

- [11] V. F. Lebedev, M. K. Rabchinskii, M. S. Kozlyakov, et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **33**(2), 240 (2018). DOI: 10.1039/c7ja00331e.
- [12] M. A. Aguirre, S. Legnaioli, F. Almodóvar, et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **79**, 88 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.11.011>.
- [13] J. Xiu, S. Zhong, H. Hou, et al., *Applied Spectroscopy* **68**(9), 1039 (2014). DOI: 10.1366/13-07448.
- [14] C. Dockery, J. Pender, S. Goode, *Applied Spectroscopy* **59**(2), 252 (2005).
- [15] D. Bae, S. Nam, S. Han, et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **113**, 70 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.09.005>.
- [16] A. He, Y. Huan, W. Xue, et al., *Optics Letters* **42**(19), 3936 (2017). <https://doi.org/10.1364/OL.42.003936>.
- [17] J. Shen, K. Wu, D. Cao, et al., *Spectrochim. Acta B At. Spectrosc.* **156**, 59 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.05.001>.
- [18] M. A. Shevchenko, A. N. Maresev, M. O. Astafurov, et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **226**, 107159 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2025.107159>.
- [19] D. Diaz Pace, D. D'Angelo, D. Bertuccelli, et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **61**(8), 929 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.07.003>.
- [20] A. Haider, M. Hedayet Ullah, Z. Khan, et al., *Optics and Laser Technology* **56**, 299 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2013.09.002>.
- [21] G. Shao, D. Hanaor, X. Shen, et al., *Advanced Materials* **32**(17), 1907176 (2020). <https://doi.org/10.1002/adma.201907176>.
- [22] F. Bouville, E. Maire, S. Deville, *Langmuir* **30**(29), 8656 (2014).
- [23] R. Parai, T. Walters, J. Marin, et al., *Materialia* **14**, 100901 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100901>.
- [24] S. Umanskaya, M. Shevchenko, N. Tcherniega, et al., *Journal of Russian Laser Research* **44**(6), 691 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10946-023-10179-x>.
- [25] M. A. Shevchenko, S. F. Umanskaya, K. I. Zemskov, et al., *IEEE Journal of Quantum Electronics* **60**(2), 1 (2024). DOI: 10.1109/JQE.2024.3366470.
- [26] H. Sobral, R. Sangines, A. Trujillo-Vazquez, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **78**, 62 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.09.005>.

Поступила в редакцию 2 ноября 2025 г.

После доработки 8 ноября 2025 г.

Принята к публикации 10 ноября 2025 г.