

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ОПЕРАТИВНОГО АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОРСКИХ АКВАТОРИЯХ

А.В. Буланов

В статье представлено краткое обобщение исследований, приведших к созданию комбинированного ультразвукового и оптического спектроскопического анализа жидких сред. Целью данной работы являлось определение потенциальных возможностей влияния дополнительного акустического излучения на повышение интенсивности линий элементов в задачах лазерно-искровой спектроскопии жидкости. Описаны эксперименты по исследованию лазерного пробоя (образование низкотемпературной плазмы) в жидкости в поле мощного ультразвука, в результате которых были получены экспериментальные данные об оптической эмиссии при различных режимах пробоя в воде: поверхностного, в толще воды и смешанного. Был выявлен эффект существенного отличия порогов лазерного разрыва жидкости в присутствии ультразвука для морской и пресной воды. Обнаружено, что интенсивность линий однократного ионизированного дублета кальция (Ca II, 393,4 и 396,8 нм) в низкотемпературной плазме образованной полости зависит от фазы акустического поля (фазы растяжения и сжатия). Были также получены существенные изменчивости интенсивностей спектральных линий дублета атомарного калия на длинах волн 766.4 и 769.8 нм в зависимости от частот ультразвука. Экспериментально было выявлено, что при варьировании задержки и экспозиции регистрируется различный вклад ультразвука в динамику интенсивности спектральных линий кислорода и калия. Полученные результаты позволили сформулировать основные принципы создания метода комбинированной ультразвуковой лазерной искровой спектроскопии и создать компактный комплекс, прошедший апробацию в морских экспедициях: рейс № 81 НИС "Профессор Гагаринский" в Японском море в августе 2022 г и рейсе № 52 НИС "Академик Борис Петров" в Атлантическом океане и в плюме реки Амазонки в октябре–декабре 2022 г.

Ключевые слова: лазерно-искровая спектроскопия, ультразвук, оптический пробой, морская вода, углерод

1. Введение

Лазерно-искровая спектроскопия (ЛИС) для твердых объектов широко используется как в научных исследованиях, так и в промышленности [1–7]. Лазерная искровая спектроскопия основана на анализе эмиссионного спектра лазерной плазмы, которая формируется на поверхности конденсированных сред или внутри исследуемых объектов. Несмотря на ряд проблем, данный метод также является актуальным и важным для анализа жидких сред [6–8]. Изучение механизмов оптического пробоя (образование низкотемпературной плазмы) в жидкостях стало основой для разработки новых методов оптико-акустической диагностики сред и элементного анализа жидкостей

[7–8]. Однако, при облучении мощным лазерным излучением жидких мишеней возникают сложности, такие как взрывное вскипание жидкости и появление негативного влияния на оптику, что приводит к увеличению ошибки эксперимента. Все выше сказанное подтверждает, что механизмы лазерного пробоя жидких сред кардинально отличается от ситуации создания низкотемпературной плазмы на поверхности металлов и других твердых тел. Чтобы избежать влияния газов и исключить внешние эффекты при анализе жидкостей, предлагается проводить пробой внутри жидкости, обходя тем самым атмосферные воздействия [9]. Однако, возникает проблема в виде ослабления слабых линий элементов из-за поглощения света и наличия так называемых матричных эф-

фехтов в жидкости. Для преодоления этой проблемы можно увеличить мощность лазерного облучения, но некоторые эксперименты [9] указывают на парадоксальный эффект, когда увеличение мощности не приводит к увеличению интенсивности излучаемых линий элементов. Таким образом, в связи с указанной выше совокупностью проблем возникла необходимость проведения исследования дополнительного акустомеханического воздействия на процесс оптического(лазерного) пробоя. Одной из целей являлась анализа потенциальных возможностей влияния акустики на повышение интенсивности линий элементов, возбуждаемых в ходе такого комбинированного пробоя жидкости. Результаты данного исследования представлены в статье ниже.

2. Экспериментальные лабораторные методы и средства измерений и обработки данных

Еще до создания практических методик экспресс-анализа химических элементов воды с искровой спектроскопии, были проведены лабораторные исследования динамики лазерного пробоя в широком временном диапазоне с использованием наносекундного лазера.

В рамках эксперимента была проведена традиционная оптическая регистрация пробоя как на наносекундном уровне, так и на более поздних этапах. Для возбуждения оптического пробоя внутри жидкости использовался ND:YAG лазер "BrilliantB" с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 10 нс и энергией до 500 мДж. Схема эксперимента и фотография установки представлены на рис. 1. Лазер с изменяющейся модулированной добротностью использовался вместе с линзами (2) с различными фокусными расстояниями ($F=40$ мм, 75 мм и 125 мм) для увеличения плотности мощности лазерного излучения в нужной области. Регистрация оптического пробоя осуществлялась с помощью оптического многоканального анализатора спектров FlameVisionPROSystem с временным разрешением 3 нс. Излучение лазера (1) с помощью поворотного зеркала и линзы (9) фокусировалось в жидкость. Рассеянное излучение плазмы оптического пробоя фокусировалось линзой (10) на входную щель монохроматора (7), сопряженного с CCD-камерой. Управление осуществлялось компьютером (8). Для анализа динамики пробоя и изучения параметров акустической волны, инициируемой оптическим пробоем, в качестве широкополосного акустического приемника использовался гидрофон типа 8103 фирмы Brüel&Kjær, информация с которо-

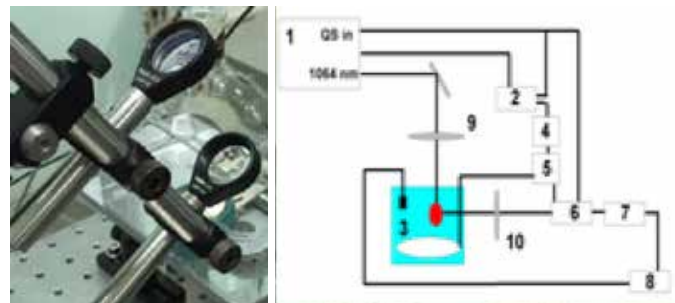


Рис. 1. Схема эксперимента и фотография установки

го оцифровывалась и записывалась с применением многоканальной платы ввода-вывода фирмы L-Card с максимальной частотой оцифровки ~ 5 МГц. Для управления ультразвуком использовался генератор импульсов произвольной формы ГСПФ 053 и излучатель [10–14].

В эксперименте была решена задача согласования акустического и оптического излучения путем изменения времени задержки управляющих импульсов, что позволило эффективно использовать слабомощные источники ультразвука и снизить порог, требуемый от лазера для реализации пробоя в жидкости в поле ультразвука. Для согласования акустического и оптического излучения использовался генератор задержек. В целях достижения совпадения момента максимального сжатия или растяжения жидкости с акустическими импульсами и началом оптического пробоя применялось изменение времени задержки управляющих импульсов для акустического и оптического излучения. Это решение позволило и позволяет использовать не сильно мощные источники ультразвука, находящиеся на пороге кавитации, что в свою очередь снижает порог, требуемый от лазера для реализации пробоя в жидкости. Была разработана методика, позволяющая применять ультразвуковое облучение области пробоя с использованием пьезокерамических акустических излучателей с различными резонансными частотами. С помощью измерительного гидрофона, одновременно регистрирующего оптический пробой был проведен спектроскопический анализ акустической эмиссии.

Исследования спектроскопических параметров лазерного пробоя показали, что наличие ультразвука приводит к увеличению интенсивности отдельных спектральных линий и возможности разрешения некоторых из них, что явилось основой нового метода комбинированной ультразвуковой лазерной искровой спектроскопии (УЛИС). Данные эксперименты были проведены на различных концентрациях соли в воде в присутствии и отсутствии ультразвукового поля при лазерном пробое.

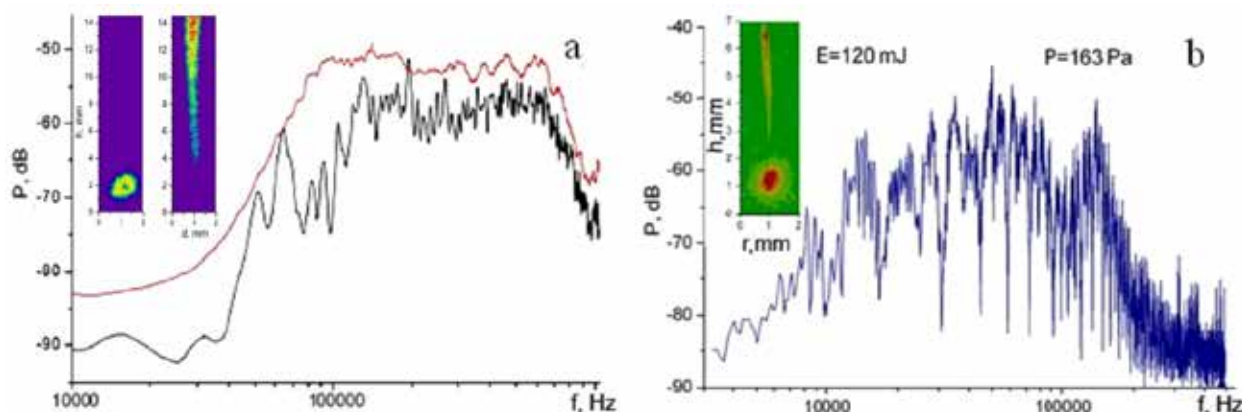


Рис. 2. Спектральная плотность акустической эмиссии при различных режимах пробоя в воде: а – при наличии пробоя в толще (верхняя кривая) и вблизи поверхности воды, б – при наличии смешанного пробоя в воде (фото на вставке)

В процессе исследований, получены новые экспериментальные данные об акустической эмиссии при различных режимах пробоя в воде: поверхностном пробое, пробое в толще воды и смешанном пробое. Выявлено, что спектральные плотности акустической эмиссии существенно различаются в зависимости от характера оптического пробоя [10], что наглядно продемонстрировано на рисунке 2.

В ходе исследования спектроскопических параметров плазмы, порождаемой короткими импульсами при наличии или отсутствии ультразвука, был выявлен важный эффект в экспериментах по регистрации акустической эмиссии. Этот эффект заключается в резком увеличении эмиссии для морской воды по сравнению с пресной водой [10, 11], что представляет собой новый экспериментальный результат. Таким образом, впервые установлено, что акустическая эмиссия при оптическом пробое морской воды значительно превышает эмиссию в пресной воде [12].

Графическое отображение данного результата представлено на рисунке 3.

Были проведены эксперименты с целью определения порога оптического пробоя, учитывая солёность морской воды, концентрацию взвеси и мощность акустического воздействия. Также были изучены изменения оптических характеристик при воздействии лазерного излучения на морскую воду в присутствии и отсутствии акустического поля. Был выявлен эффект существенного различия порогов лазерного пробоя в присутствии звука для морской и пресной воды. Обычно наблюдается снижение порогов пробоя в солёной воде, но природа этого эффекта пока не полностью ясна. Рабочей гипотезой является механизм совместного электроакустического взаимодействия в сильном электролите, который приводит к дополнительной диссипации энергии в фокальной области взаимодействия лазерного излучения с морской водой. Этот механизм, в свою очередь, приводит

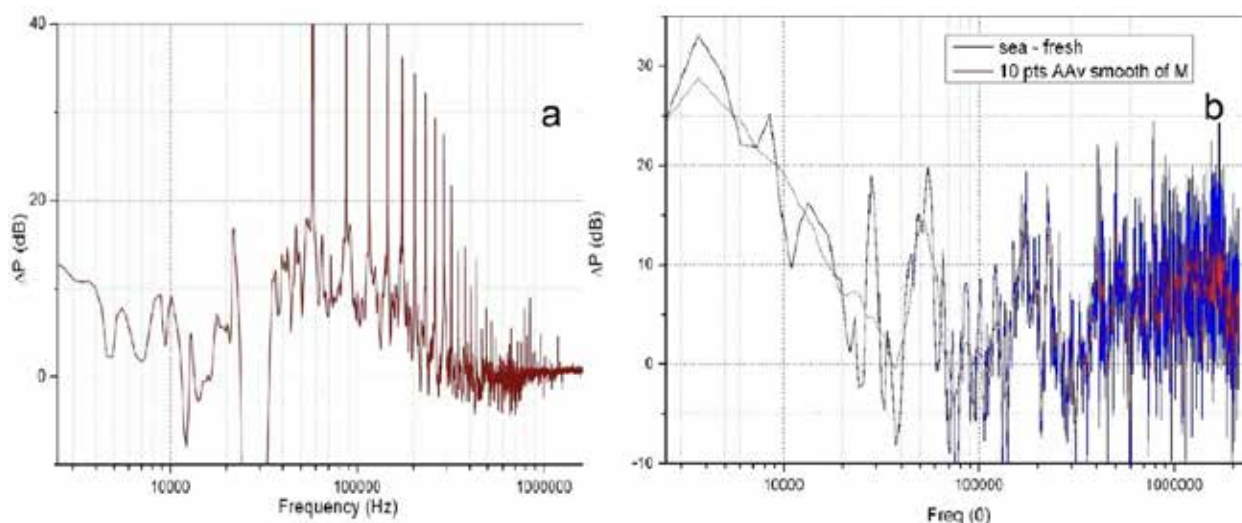


Рис. 3. Спектр акустической эмиссии при одновременном ультразвуковом и лазерном облучении: а – превышение спектра акустической эмиссии над спектром без ультразвука; б – эффект большого увеличения акустической эмиссии в морской воде по сравнению с пресной водой

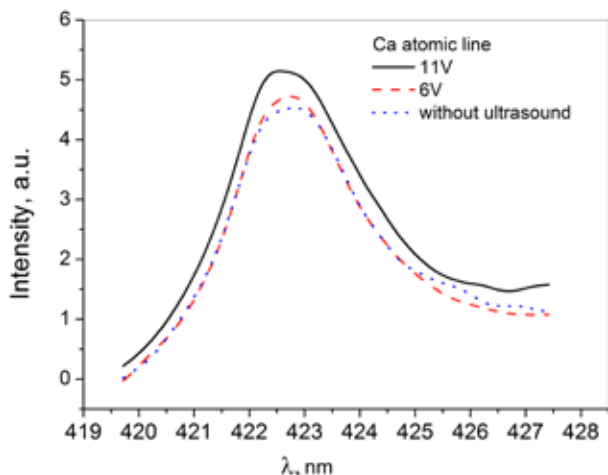


Рис. 4. Возрастание интенсивности линии Ca при различной интенсивности акустического поля при лазерном пробое морской воды

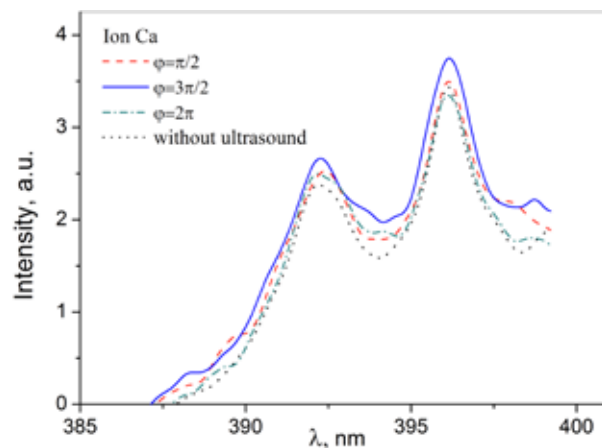


Рис. 5. Усиление интенсивности ионных линий Ca в зависимости от фазы акустического поля. ($\pi/2$ – фаза сжатия и $3\pi/2$ – фаза растяжения)

к дополнительному перегреву и облегчению образования полостей в жидкости.

Резкое возрастание разрешения спектральных линий элементов (натрий, кальций и калий) в воде при лазерном пробое в поле мощного ультразвука является экспериментальным подтверждением данного явления. Кроме того, обнаружено, что при различной фазе акустического поля изменяется интенсивность атомарных и ионных линий кальция, что показано на рис. 5. Это дает возможность увеличить чувствительность комбинированного метода лазерной и ультразвуковой искровой спектроскопии. [13].

Для изучения спектральных линий дублета атомарного калия на длинах волн 766.4 и 769.8 нм при лазерном пробое от параметров ультразвука. был применен водный раствор K_2SO_4 . В процессе исследования также были отмечены спектральная эмиссионная линия атомарного кислорода на длине волны 777 нм и линии триплета азота на длинах волн 742,

744 и 746 нм. Получившиеся зависимости показаны на рисунке 6. Особое внимание уделено зависимости интенсивности спектральных линий калия и кислорода от параметров ультразвука, времени эволюции лазерного пробоя, а также присутствует или отсутствует ультразвук в эксперименте. В ходе экспериментов было обнаружено неоднозначное воздействие ультразвука на рост или ослабление интенсивности спектральных линий, что подтверждается на рисунках 6 (1300 нс от начала пробоя и время экспозиции 500 нс) и 7 (1800 нс от начала пробоя и время экспозиции 500 нс). При изучении водных растворов было установлено экспериментально, что изменение задержки и экспозиции приводит к различному влиянию ультразвука на интенсивность спектральных линий кислорода и калия. Это может как усилить, так и ослабить интенсивность спектральных линий [14].

Из этого можно сделать вывод, что воздействие ультразвука на интенсивность линий химических

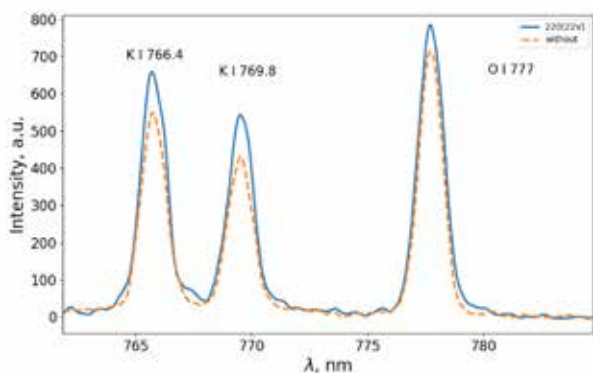


Рис. 6. Зависимости линий калия и кислорода при различных амплитудах ультразвука при задержке 1.3 мкс относительно лазерного импульса

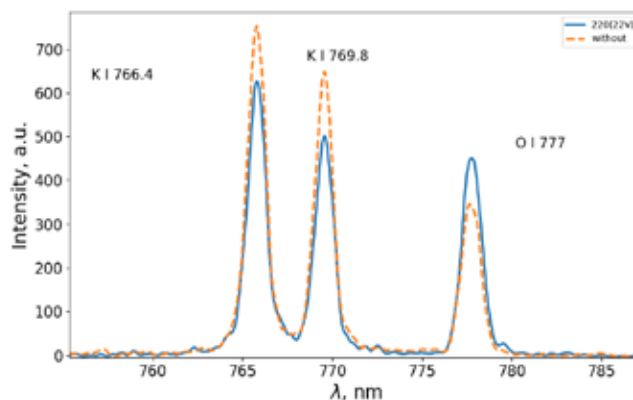


Рис. 7. Зависимости линий калия и кислорода при различных амплитудах ультразвука при задержке 1.8 мкс

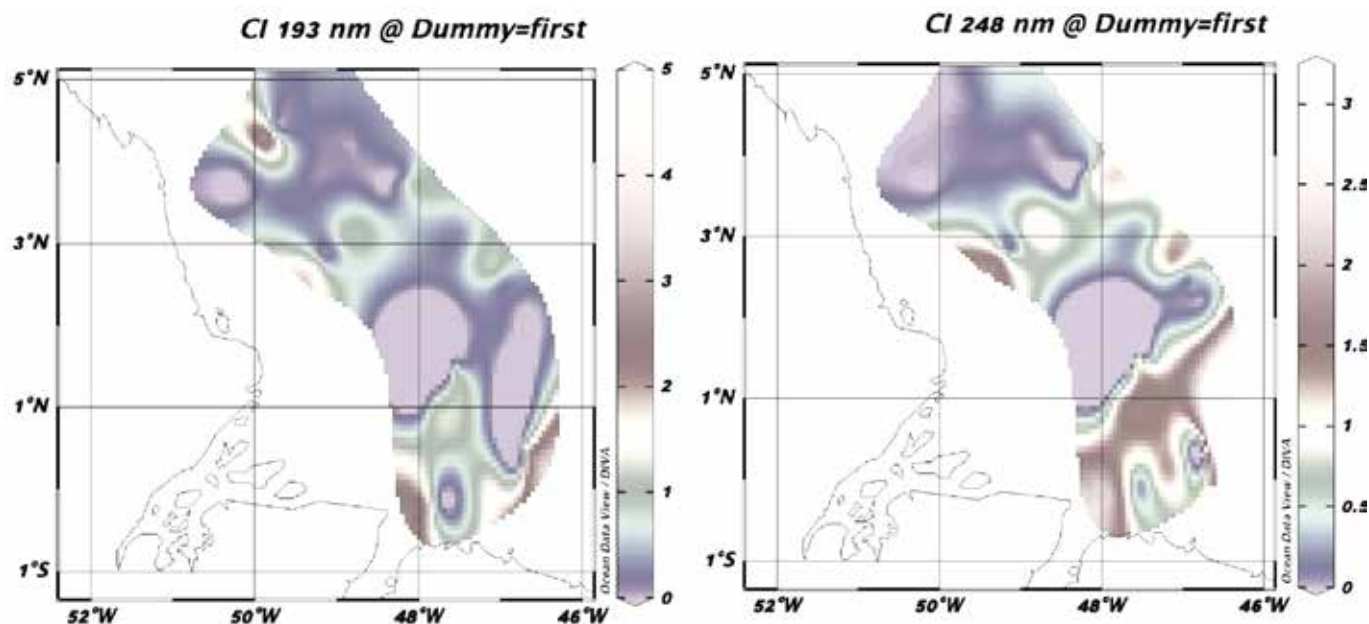


Рис. 8. Распределение интенсивности атомарных линий углерода CI 193 нм и CI 248 нм, полученных в Атлантическом океане (рейс № 52 НИС «Академик Борис Петров»)

элементов зависит от времени, прошедшего после начала лазерного пробоя. Поэтому необходимо определить оптимальное время задержки, чтобы достичь максимального эффекта воздействия ультразвука. В целом показано, что присутствие ультразвука (в том числе небольшой мощности) усиливает интенсивность спектральных линий при лазерном пробое жидких сред и морской воды в частности.

Полученные данные позволили сформировать условия и методику проведения *in situ* исследования для мониторинга морских акваторий методом ультразвуковой искровой спектроскопии [15, 16].

Ультразвуковой искровой спектрометр стал частью комплекса проточной системы, разработанной в ТОИ ДВО РАН. Экспериментальный комплекс был протестирован в экспедиционных условиях на борту двух научных судов: НИС "Профессор Гагаринский" в Японском море в августе 2022 года (рейса № 81 НИС "Профессор Гагаринский") и на борту НИС "Академик Борис Петров" в Атлантическом океане и в плюме реки Амазонки в октябре–декабре 2022 года (52 рейс НИС "Академик Борис Петров"). С помощью этого комплекса были получены новые данные о состоянии морской воды с высоким пространственным разрешением (5 м) в различных районах Мирового океана, включая Японское море, Татарский пролив, Атлантический океан и плюм реки Амазонки.

Для изучения спектральных характеристик морской воды в проточной системе был использован автоматизированный искровой комплекс, включающий в

себя монохроматор ML-44 Solar Laser Systems, фотоэлектронный умножитель Hamamatsu H9306-02, АЦП AD7606 и raspberry pi 3. Данный комплекс позволяет измерять эмиссионные спектры растворенных в воде элементов в оптическом диапазоне 190–900 нм, таких как углерод на длинах волн 193 нм и 248 нм (атомарные линии углерода CI 193 нм и 248 нм), магний на длине волны 279 нм (ионная линия магния Mg II 279 nm), кальций на длинах волн 393 нм и 396 нм (ионный линии дублета Ca II 393nm и Ca II 396 nm), натрия на длине волны 589 нм (атомарная линия дублета натрия Na I 588,9 nm и Na I 589,5 nm). Измерения проводились каждые 10 минут [16].

3. Основные выводы и заключение

Был проведен ряд экспериментов, направленных на исследование явления лазерного пробоя в жидкости в условиях воздействия интенсивного ультразвука. Получены экспериментальные данные, характеризующие особенности оптической эмиссии при различных режимах пробоя в воде, таких как поверхностный пробой, пробой в толще воды и смешанный пробой. Был выявлен эффект существенного изменения порогов лазерного пробоя в присутствии ультразвукового воздействия для морской и пресной воды. Экспериментальное подтверждение этого явления проявилось в значительном увеличении интенсивности эмиссионных спектральных линий элементов в воде: например, интенсивность линии натрия (Na)

возросла до 400 % при энергии лазерного излучения, близкой к порогу пробоя в воде, а для кальция (Ca) этот прирост составил до 20%. Также обнаружено, что интенсивность линий однократно ионизированного дублета кальция (Ca II, 393,4 и 396,8 нм) зависит от фазы акустического поля, такой как фаза растяжения и сжатия.

С использованием различных частот ультразвукового поля были получены зависимости интенсивности спектральных линий дублета атомарного калия при длинах волн 766.4 и 769.8 нм от частот ультразвука. Важно отметить, что звук оказывает влияние на интенсивность спектральных линий. В процессе определения задержек регистрации спектров оптического пробоя относительно лазерных импульсов для исследуемых водных растворов и элементов было экспериментально установлено, что изменение задержки и экспозиции приводит к различному вкладу ультразвука в динамику интенсивности спектральных линий кислорода и калия. Вероятную причину

этого эффекта можно предполагать в различном образовании зародышевых пузырьков в стоячей волне при использовании ультразвука при оптическом пробое [10–12, 14].

Полученные выше данные позволили сформулировать фундаментальную основу для создания метода комбинированной лазерной искровой спектроскопии и создать ультразвуковой комплекс прошедший апробацию в двух экспедициях: рейса №81 НИС "Профессор Гагаринский" в Японском море в августе 2022 г и в рейсе № 52 рейсе на НИС "Академик Борис Петров" в Атлантическом океане и в пломе реки Амазонки в октябре - декабре 2022 г.

В рамках дальнейшей модернизации данный комплекс можно использовать для элементного анализа подводных объектов. АНПА, предназначенные для исследования океана, также могут быть оснащены данным комплексом.

Работа выполнена в рамках проекта госзадания 0211-2021-0007 (рег. номер 1210215000054-3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Cremers D.A., Radziemski L.J. Handbook of laser-induced Breakdown Spectroscopy. Second ed. John Wiley & sons, Chicester, 2013. 432 p.
2. Musazzi S., Perini U. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. 575 p. DOI: 10.1007/978-3-642-45085-3.
3. Noll R. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Berlin: Springer, 2012. 544 p.
4. De Giacomo A., Dell'Aglio M., Gaudioso R., Amoroso S., De Pascale O. Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas // Spectrochim. Acta Part B. 2012. Vol. 78, No. 6. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.10.003>
5. Xue B., Tian Y., Lu Y., Li Y., Zheng R. Characteristics of the secondary breakdown of DP-LIBS in bulk water with different axial focusing arrangements and laser energies // Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2019. Vol. 151, No. 1. P. 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.005>
6. Xue B.Y., Li N., Lu Y., Li Y.D., Zheng R.E. Emission enhancement of underwater collinear dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with the second pulse defocused // Appl. Phys. Lett. 2017. Vol. 110. P. 101102. <https://doi.org/10.1063/1.4977893>
7. Hahn D.W., Omenetto N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields // Appl. Spectrosc. 2012. Vol. 66, No 4. P. 347–419.
8. P'in A.A., Bukin O.A., Bulanov A.V., Nagornyi I.G., Golik S.S., Baulo E.N. Spectral-temporal characteristics of plasma induced by a nanosecond laser pulse at the sea water surface // Atmospheric and Oceanic Optics. 2009. Vol. 22, No. 5. P. 551–555. <https://doi.org/10.1134/S102485600905008X>
9. Michel A.P.M., Lawrence-Snyder M., Angel S.M., Chave A.D. Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: evaluation of key measurement parameters // Applied optics. 2007. Vol. 46, No 13. P. 2507–2515. <https://doi.org/10.1364/AO.47.00G131>
10. Буланов, А.В., Соседко Е.В. Оптоакустические эффекты при лазерном пробое морской воды в ультразвуковом поле // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2020. Т. 491, № 1. С. 92–96. <https://doi.org/10.31857/S2686739720030020>.
11. Буланов А.В., Нагорный И.Г. Спектральные и энергетические характеристики акустической эмиссии при пробое воды лазерным излучением // Известия РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78, № 2. С. 241–244. <https://doi.org/10.3103/S1062873814020087>
12. Bulanov A.V., Nagornyi I.G., Storozhenko A.V. Features of Optical Breakdown of Liquid under the Action of Ultrasound // Physics Procedia. 2017. Vol. 86. P. 141–46. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2017.01.005>.
13. Буланов А.В., Нагорный И.Г., Соседко Е.В. Особенности спектроскопии при лазерном пробое воды и водных растворов в ультразвуковом поле // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 16. С. 55–60. <https://doi.org/10.1134/S1063785017080156>
14. Буланов А.В., Нагорный И.Г., Соседко Е.В. Исследование оптических и акустических спектральных характеристик при лазерном пробое воды в ультразвуковом поле // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 23. С. 34–37. <https://doi.org/10.21883/0000000000>.
15. Bulanov A.V. Using of Ultrasound in Automated Laser Induced Breakdown Spectroscopy Complex for Operational Study of Spectral Characteristics of Seawater of Carbon Polygons // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2022. Vol. 86, No. 1. P. 32–36. <https://doi.org/10.3103/S1062873822700344>
16. Буланов А.В., Салюк П.А., Крикун В.В., Липинская Н.А. Автоматизированный комплекс для исследования оптических и гидрологических характеристик верхнего слоя моря при измерениях in situ проточным методом // Подводные исследования и робототехника. 2023. № 1(43). С. 14–22.

Об авторе

БУЛАНОВ Алексей Владимирович, к. физ.-мат. н., доцент, старший научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева

Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН)

Адрес: 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43

Область научных интересов: лазерная спектроскопия

Тел.: +74232312579. Факс: +74232312573

E-mail: a_bulanov@poi.dvo.ru

ORCID: 0000-0002-9823-4491

ULTRASOUND LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY FOR OPERATIONAL ANALYSIS OF CHEMICAL ELEMENTS IN MARINE AREAS

A.V. Bulanov

The article presents a brief summary of the studies that led to the creation of a combined ultrasonic and optical spectroscopic analysis of liquid media. The purpose of this work was to determine the potential impact of additional acoustic radiation on increasing the intensity of the lines of elements in the problems of laser induced breakdown spectroscopy of liquid. Experiments on the study of laser breakdown (formation of low-temperature plasma) in a liquid in the field of high-power ultrasound are described, as a result of which experimental data on optical emission were obtained under various modes of breakdown in water: surface, in the water column and mixed. The effect of a significant difference in the thresholds of laser liquid rupture in the presence of ultrasound for sea and fresh water was revealed. It was found that the intensity of the lines of a single ionized calcium doublet (Ca II, 393.4 and 396.8 nm) in the low-temperature plasma of the formed cavity depends on the phase of the acoustic field (stretching and compression phases). Significant variations in the intensities of the spectral lines of the atomic potassium doublet at wavelengths of 766.4 and 769.8 nm depending on the ultrasound frequencies were also obtained. Experimentally, it was found that with varying delay and exposure, a different contribution of ultrasound to the dynamics of the intensity of the spectral lines of oxygen and potassium is recorded. The results obtained made it possible to formulate the basic principles of creating a method of combined ultrasound laser -induced breakdown spectroscopy and create a compact complex that has been tested in marine expeditions: flight No. 81 of the NIS "Professor Gagarinsky" in the Sea of Japan in August 2022 and flight No. 52 of the NIS "Academician Boris Petrov" in the Atlantic Ocean and in the plume of the Amazon River in October - December 2022

Keywords: Laser-induced breakdown spectroscopy, ultrasound, optical breakdown, sea water, carbon

References

1. Cremers D.A., Radziemski L.J. Handbook of laser-induced Breakdown Spectroscopy. Second ed. John Wiley & sons, Chicester, 2013. 432 p.
2. Musazzi S., Perini U. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. 575 p. DOI: 10.1007/978-3-642-45085-3.
3. Noll R. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Berlin: Springer, 2012. 544 p.
4. De Giacomo A., Dell'Aglio M., Gaudio R., Amoroso S., De Pascale O. Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas // Spectrochim. Acta Part B. 2012. Vol. 78, No. 6. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.10.003>
5. Xue B., Tian Y., Lu Y., Li Y., Zheng R. Characteristics of the secondary breakdown of DP-LIBS in bulk water with different axial focusing arrangements and laser energies // Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2019. Vol. 151, No. 1. P. 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.005>
6. Xue B.Y., Li N., Lu Y., Li Y.D., Zheng R.E. Emission enhancement of underwater collinear dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with the second pulse defocused // Appl. Phys. Lett. 2017. Vol. 110. P. 101102. <https://doi.org/10.1063/1.4977893>
7. Hahn D.W., Omenetto N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields // Appl. Spectrosc. 2012. Vol. 66, No 4. P. 347–419.
8. Il'in A.A., Bukin O.A., Bulanov A.V., Nagornyi I.G., Golik S.S., Baulo E.N. Spectral-temporal characteristics of plasma induced by a nanosecond laser pulse at the sea water surface // Atmospheric and Oceanic Optics. 2009. Vol. 22, No. 5. P. 551–555. <https://doi.org/10.1134/S102485600905008X>
9. Michel A.P.M., Lawrence-Snyder M., Angel S.M., Chave A.D. Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: evaluation of key measurement parameters // Applied optics. 2007. Vol. 46, No 13. P. 2507–2515. <https://doi.org/10.1364/AO.47.00G131>
10. Bulanov A.V., Sosedko E.V. «Opto-Acoustic Effects by Laser Breakdown of Seawater in an Ultrasonic Field». Doklady Earth Sciences 491, vol. 1 (mарт 2020 г.): 183–86. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20030022>.
11. Bulanov A.V., Nagorny I.G. «Spectral and Energy Characteristics of Acoustic Emission in the Laser Radiation Breakdown of Water». Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics 78, vol. 2 (02.2014): 160–63. <https://doi.org/10.3103/S1062873814020087>.
12. Bulanov A.V., Nagorny I.G., Storozhenko A.V. Features of Optical Breakdown of Liquid under the Action of Ultrasound // Physics Procedia. 2017. Vol. 86. P. 141–46. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2017.01.005>.
13. Bulanov A.V., Nagorny I.G. and Sosedko E.V. «Spectroscopic Features of Laser-Induced Breakdown in Water and Aqueous Solutions in Ultrasonic Field». Technical Physics Letters 43, vol. 8 (08.2017): 753–55. <https://doi.org/10.1134/S1063785017080156>.

14. Bulanov A.V., Nagorny I.G., Sosedko E.V. «A Study of the Optical and Acoustic Spectral Characteristics by Laser Breakdown of Water in an Ultrasonic Field». *Technical Physics Letters* 45, vol. 12 (12.2019): 1200–1203. <https://doi.org/10.1134/S1063785019120034>.

15. Bulanov A.V. Using of Ultrasound in Automated Laser Induced Breakdown Spectroscopy Complex for Operational Study of Spectral Characteristics of Seawater of Carbon Polygons // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2022. Vol. 86, No. 1. P. 32–36. <https://doi.org/10.3103/S1062873822700344>

16. Bulanov A.V., Salyuk P. A., Krikun V.V., Lipinskaya N.A. Automated complex for the study of optical and hydrological characteristics of the upper layer of the sea during in situ measurements by the flow method. 2023. No. 1(43). Pp. 14-22

About the author

BULANOV Alexey Vladimirovich, Candidate of physical and mathematical sciences, senior researcher

Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Science (POI FEB RAS)

Address: 43, Baltiyskaya st., Vladivostok, 690041, Russia

Scientific interests: Laser spectroscopy

Phone: +74232312579. **Fax:** +74232312573

E-mail: a_bulanov@poi.dvo.ru

ORCID: 0000-0002-9823-4491

Recommended citation:

Bulanov A.V. ULTRASOUND LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY FOR OPERATIONAL ANALYSIS OF CHEMICAL ELEMENTS IN MARINE AREAS. *Underwater investigations and robotics*. 2023. No. 4 (46). P. 70–77. DOI: 10.37102/1992-4429_2023_46_04_07. EDN: TIJFVM.

