

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-6-23-34>

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ АТОМОВ, МОЛЕКУЛ И АЭРОЗОЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ

© Актам Тошкуватович Халманов^{1*}, Нодира Тошкуватова²¹ Самаркандский государственный университет архитектуры и строительства им. М. Улугбека, Узбекистан, 140147, Самарканд, ул. Лолазор, д. 70; *e-mail: a-xalmanov@umail.uz² Самаркандский государственный университет им. Ш. Рашидова, Узбекистан, 140104, Самарканд, Университетский бульвар, д. 15.

*Статья поступила 22 декабря 2022 г. Поступила после доработки 14 марта 2023 г.
Принята к публикации 23 марта 2023 г.*

Работа посвящена развитию высокочувствительных методов лазерной аналитической спектроскопии. Лазерная резонансно-ионизационная спектроскопия в вакууме используется для изучения распределения примесей натрия и кальция в алюминиевых пробах. С помощью атомно-ионизационной спектроскопии с различными атомизаторами атмосферного давления (пламя, графитовая печь, система «стержень – пламя») провели определение Au, Pt, Fe, Co, Ni, Ag, Mn, Cr, Yb, In, Li, Na, Cs, Al в образцах ацетона, фосфорной кислоты, фторидов натрия и аммония, арсенида галлия, кремния, нитрата серебра, горных пород, речной и питьевой воды. Изучены механизмы ионизации определяемых элементов в зависимости от используемых схем возбуждения, что позволило повысить чувствительность и селективность определения. Установлено, что в графитовой печи преобладает столкновительная ионизация, однако при возбуждении атомов Au, Ag и Yb в автоионизационные состояния доминирующим процессом становится фотоионизация. Изучено распределение по размерам частиц аэрозолей, образующихся при действии мощного лазерного излучения на поверхность твердой пробы. Установлена зависимость абсолютной концентрации частиц аэрозоля от их размера. Показано, что максимальное число частиц наблюдается для каждого аэрозоля при определенном их диаметре. Методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии измерены коэффициенты и эффективности экстинкции аэрозолей.

Ключевые слова: атомизация; схема возбуждения; лазерная резонансно-ионизационная спектроскопия; атомно-ионизационная спектроскопия; аэрозоли; внутрирезонаторная лазерная спектроскопия; коэффициент экстинкции; эффективность экстинкции.

MODERN METHODS FOR IDENTIFICATION OF ATOMS, MOLECULES, AND AEROSOLS IN VARIOUS OBJECTS

© Aktam T. Khalmanov,^{1*} Nodira Toshkuvatova²¹ Samarkand M. Ulugbek State University of Architecture and Construction, 70, ul. Lolazor, Samarkand, 140147, Uzbekistan; *e-mail: a-xalmanov@umail.uz² Samarkand Sh. Rashidov State University, 15, Universitetsky boulevard, Samarkand, 140104, Uzbekistan.

Received December 22, 2022. Revised March 14, 2023. Accepted March 23, 2023.

The study is aimed at developing highly sensitive methods of laser analytical spectroscopy. The physical mechanisms of forming useful signals (selective ionization signal and cavity ring-down signal) were identified that provided registration of parameters of atomic and aerosol systems in the intensive pulsed laser field. High-sensitive laser methods of laser resonance ionization spectroscopy in vacuum, laser-enhanced ionization spectrometry in flame, and cavity ringdown laser absorption spectroscopy (CRLAS) are used for the determination of ultra-small concentrations of atoms in different phase states of the substance. Samples of aqueous standard solutions and solid metals of s (Li, K, Na, Ca, Cs), p (Al, In), d (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Zn, Hg), f (Yb) elements, aluminum alloys, especially pure solvents, crystals (NH₄F, NaF), semi-conductor materials (GaAs, Si) and various aerosols of salts (NaCl, CsCl, NaI, NaF, KCl, AgNO₃), chemicals, organic dyes, alloys, soils and rocks were studied. The new mechanisms of getting free particles are revealed and new methods increasing the efficiency of atomization, selective ionization and excitation of atoms in systems “flame,” “rod – flame,” in atomizer “graphite – furnace” are proposed. The particle size distribution of aerosols formed under the impact of high-power laser radiation on the surface of a solid sample has been studied. The dependence of the absolute concentration of aerosol particles on their size has been determined. Aerosol extinction coefficients and extinction efficiency have been measured using intracavity laser spectroscopy. For the first time new parameters of aerosols are revealed by physical and chemical properties of aerosol plumes from solid surfaces and aerosols of salt of metals and

organic aerosols. Methods of additives and calibration curve were used to examine the effects of the matrix on the analytical signal of the studied atoms.

Keywords: atomization; excitation scheme; laser resonance ionization spectroscopy (RIS); laser-enhanced ionization spectrometry (LEI); aerosols; cavity-ringdown laser absorption spectrometry (CRLAS); extinction coefficient; extinction efficiency.

Введение

На сегодняшний день разработка новых аналитических методов определения ультрамалых содержаний элементов в различных объектах важна для развития многих направлений науки и техники. Для решения ряда аналитических задач необходимо контролировать содержание элементов на уровне $10^{-8} - 10^{-11} \%$ [1 – 6].

Такие высокочувствительные методы, как лазерная резонансно-ионизационная спектроскопия (РИС) в вакууме [1 – 4, 7 – 9], лазерная атомно-ионизационная спектрометрия (АИС) в пламени [5 – 7, 9 – 13] и внутрирезонаторная лазерно-абсорбционная спектроскопия (ВРЛС) [10, 14 – 18], в настоящее время используют как для определения ультрамалых содержаний элементов, так и для исследования процессов возбуждения и ионизации атомов [13, 17, 18], изучения оптических свойств различных аэрозолей и высоковозбужденных состояний многоэлектронных атомов.

Методы РИС и АИС отличаются высокой чувствительностью в связи с эффективным подавлением потерь, связанных с рассеянием лазерного излучения и излучением атомизатора. Атомно-ионизационный метод (рис. 1) основан на селективном возбуждении свободных атомов определяемого элемента в высоколежащие электронные состояния излучением одного или нескольких (ступенчатое возбуждение через промежуточные уровни) лазеров и ионизации возбужденных атомов с последующей регистрацией образующихся заряженных частиц.

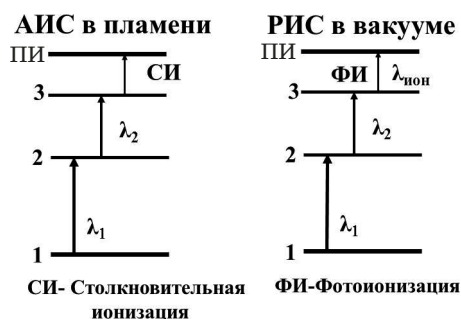


Рис. 1. Схема возбуждения атомов в методах АИС и РИС (ПИ — потенциал ионизации, ФИ — фотоионизация, СИ — столкновительная ионизация)

Fig. 1. Excitation schemes for laser ionization spectroscopy in flame and in vacuum (IP — ionization potential, CI — collisional ionization, PhI — photoionization)

Особый интерес в последнее время приобретают исследования оптических свойств различных аэрозолей методом ВРЛС. В работах [3 – 6, 9, 13, 15 – 19] приведены схемы экспериментальных установок для методов РИС, АИС и ВРЛС наряду с описаниями методов направленного термического испарения исследуемых веществ в вакууме, процессов испарения и атомизации пробы в различных атомизаторах (пламя, стержень – пламя, графитовая печь) и при лазерном пробоотборе, а также механизмов ионизации атомов (фото- и столкновительная ионизация).

Применение метода лазерной спектроскопии внутрирезонаторного затухания (ЛСВРЗ) [14] для изучения свойств аэрозолей описано в работах [15 – 17]. В данном методе необходимо определение двух параметров — входной (I_0) и выходной (I) интенсивности света:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{tc}{L}[(1-R) + \sigma_e L]\right), \quad (1)$$

где τ_0 — время задержки пустого резонатора; τ_1 — время задержки заполненного резонатора с рассеивающей пробой; R — коэффициент отражения зеркала; t — время полного пути лазерного импульса; L — длина поглощения или рассеяния среды; σ_e — коэффициент экстинкции среды; c — скорость света. Коэффициент экстинкции среды для измеренного времени затухания (пустой резонатор и резонатор с рассеивающей пробой) выражается следующим образом:

$$\sigma_e = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (2)$$

Рассеяние в каждом случае зависит от отношения диаметра частицы d к длине волны излучения λ , которое обозначают, как параметр α :

$$\alpha = \pi d / \lambda. \quad (3)$$

Материалы внутри резонатора влияют на задержку времени:

$$I = I_0 \exp(-t/t_c), \quad (4)$$

где t_c — характеристическое время жизни лазерного импульса в оптическом резонаторе. Для

сферических частиц выражение для коэффициента экстинкции принимает следующий вид:

$$\sigma_e = NQ_{ext}\pi d^2/4, \quad (5)$$

где Q_{ext} — эффективность экстинкции.

Актуальность и востребованность данной работы связаны с использованием новых фотоионизационных и столкновительных схем возбуждения известных состояний исследуемых атомов, проведением теоретических расчетов и регистрацией спектров тяжелых атомов, выявлением эффективной динамики и типов физических процессов с участием возбужденных атомов и молекул, изучением кинетики сигналов в зависимости от технических характеристик экспериментальной установки и параметров атомов и молекул, установлением новых морфологических и оптических свойств аэрозольных частиц, не имеющих квантовых состояний, определением ультрамалых концентраций атомов и аэрозолей.

Экспериментальная часть

Блок-схема установки для измерения коэффициента экстинкции атмосферных аэрозольных частиц приведена на рис. 2. Излучение двухобъемного азотного лазера ($\lambda = 337,1$ нм, $\tau = 8$ нс, $E = 10$ мДж) использовали для накачки лазера на красителях (ЛК). Энергия импульсов ЛК на генераторе и усилителе составляла около 10 и около 100 мкДж соответственно, ширина линии генерации — 1 см^{-1} . Для регистрации сигнала затухания использовали фотоумножитель ФЭУ-79, выпрямитель стабилизированный ВС-22, осциллограф С1-70, цифровой осциллограф TDS 2022B, генератор чистого воздуха и персональный компьютер. Запуск развертки осциллографа осуществляется сигналом с фотодиода, на который отводится часть излучения азотного лазера. Внутрирезонаторные зеркала были расположены в концах резонатора — медной трубки длиной 65 см. Сигнал фотоумножителя подавали на цифровой осциллограф (Tektronix TDS 2022B) и персональный компьютер.

Высоковозбужденные состояния s -(Na, Ca), p -(Al, In), d -(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Au, Pt, Hg, Cd, Zn) и f -(Yb) элементов исследовали в различных атомизаторах. Универсальный лазерный фотоионизационный спектрометр с термической атомизацией пробы в вакууме и атомизацией в пламени использовали для определения локального распределения атомов Na и Ca в алюминиевых сплавах. Излучение двухобъемного азотного лазера использовали для накачки перестраиваемых ЛК, энергия импульсов которых на первой и второй ступенях составляла около 10 и около 100 мкДж соответственно. В вакуумной камере



Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки

Fig. 2. Block diagram of the experimental setup

располагались атомизатор и вторичный электронный умножитель (ВЭУ). Пересечение атомного пучка с лазерными лучами происходило в центре вакуумной камеры в области между двумя электродами, на которые подавали высоковольтный ионизирующий электрический импульс. Фотоионизационный сигнал после ВЭУ и предусилителя поступал на вход стробинтегратора и затем на самописец. Одновременно лазерные лучи направляли в пламя для селективного ступенчатого возбуждения атомов пробы. Возбужденные атомы ионизировались при столкновениях с частицами пламени, образовавшиеся ионы собирались в коллекторе, после усиления сигнал подавали на стробинтегратор и регистрировали цифровым вольтметром. В качестве атомизатора служила щелевая горелка. Пробы помещали в тигель, который служил источником коллимированного атомного пучка. Тигель длиной 35 мм и диаметром 4 мм изготавливали из спектрально чистого графита. Полное описание спектрометра приведено в работе [9].

Обсуждение результатов

Изучение распределения примесей Na и Ca в алюминиевых пробах. Были реализованы двухступенчатые схемы возбуждения атомов Ca ($\lambda_1 = 422,67$ нм, $\lambda_2 = 399,2$ нм для вакуума, $\lambda_2 = 518,9$ нм для пламени) и Na ($\lambda_1 = 589,9$ нм, $\lambda_2 = 418,7$ нм для вакуума, $\lambda_2 = 568,8$ нм для пламени).

Ионизационный сигнал натрия в пламени пропан – бутан – воздух достигает максимального значения при соотношении горючий газ – окислитель (л/мин) 0,44:3,8. Ионизационный сигнал кальция при изменении соотношения расходов газов в пламени ацетилен – воздух сильно не меняется. Методом «введено – найдено» установлено, что при массовом отношении основа:определяемый элемент (мкг/мл) 10:0,1 имеет место подавление сигналов Ca и Na в растворе алюминия, которое исчезает лишь при разбавлении рас-

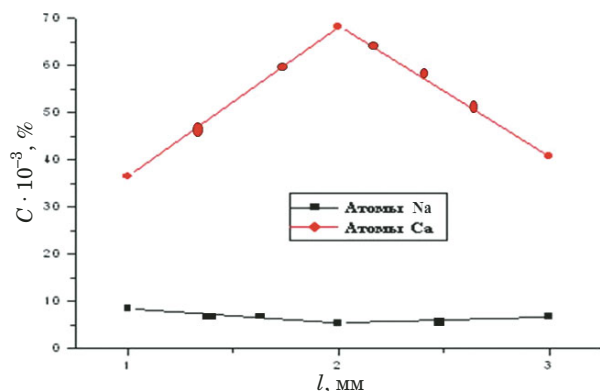


Рис. 3. Зависимость концентраций Ca и Na от глубины образца

Fig. 3. In depth dependence of Ca and Na concentrations

творов более чем в 100 раз. Алюминий является достаточно трудноатомизуемым элементом, поэтому его влияние невозможно устранить повышением температуры. Установлено, что при уменьшении концентрации основы до 0,05 мкг/мл коэффициент подавления стремится к единице.

При изучении локального распределения Na и Ca в образцах алюминия анализировали 11 алюминиевых пластин толщиной $d = 5$ мм, длиной $l = 50$ мм и шириной $a = 20$ мм. Для пробоотбора пластины, помещаемые в бокс, были просверлены в трех различных точках до глубины 1, 2 и 3 мм. Затем графитовый тигель, заправленный измельченной пробой массой 1 мг, вставляли в атомизатор, после чего вакуумную камеру откачивали до остаточного давления 10^{-5} Па. Используя пучок атомов Ca и Na от реперной печи, излучение ЛК настраивали в резонанс с выбранными переходами. После этого включали атомизатор, поэтапно повышая температуру до 1900°C , и выводили ионный сигнал на самописец. Зависимость концентраций Ca и Na от глубины образца приведена на рис. 3. Видно, что распределение примесей натрия по объему образца примерно однородно и составляет около $10^{-3} \%$. Распределение кальция оказалось неравномерным, причем в отдельных участках образца концентрация достигала $10^{-2} \%$ и более.

Определение элементов методом лазерной атомно-ионизационной спектроскопии с различными атомизаторами атмосферного давления. Известно, что чувствительность и селективность метода АИС зависят от используемых схем возбуждения [7]. При возбуждении и ионизации исследуемых атомов необходимо учесть количество и характеристики используемых перестраиваемых лазеров и значение потенциала ионизации исследуемых атомов, а также все влияющие факторы (спектральные, ионизационные и хими-

ческие); следует выбрать оптимальные расходы горючего газа и окислителя для пламени и оптимальную температуру графитового стержня для электротермического атомизатора (ЭТА) и использовать режим насыщения переходов.

Мы использовали несколько типов схем возбуждения: двухступенчатое возбуждение из основного или возбужденного состояния и трехступенчатое возбуждение из основного состояния.

Предварительные эксперименты для эффективной атомизации и ионизации атомов Au, Pt, Fe, Co, Ni, Ag, Mn, Cr, Yb, In, Li, Na, Cs, Al были выполнены в пламени ацетилен – воздух. Мы исследовали зависимости ионизационных сигналов элементов от расхода горючего газа и окислителя для разных типов пламени. На рис. 4 представлены данные зависимости для атомов Al, Na, Pt и Cs. Для остальных исследуемых элементов (Au, Fe, Co, Ni, Ag, Mn, Cr, Yb, In, Li) выбрано пламя ацетилен – воздух. Для оценки предела обнаружения Au, Pt, Fe, Co, Ag, Mn, Cr, Yb, In, Li, Na, Cs, Al при использовании атомизатора стержень – пламя и ЭТА построены градуировочные графики в диапазоне концентраций 10 пг/мл — 1 мг/мл. При оптимальных условиях детектирования для каждого элемента были получены градуировочные графики, линейные во всей исследованной области концентраций (в пределах 6 – 8 порядков). Относительное стандартное отклонение не превышало 0,05 для всех экспериментов в системах стержень – пламя, пламя и графитовая печь.

Для улучшения испарения и атомизации, а также уменьшения пределов обнаружения мы использовали электротермический атомизатор — графитовую печь. Результаты определения Au, Yb, Li, Ag, Pt и In в водных растворах приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что столкновительный механизм ионизации является доминирующим. Для многих элементов в графитовых печах чувствительность определения в 100 – 1000 раз выше, чем в пламени. Причина тому — более длительное время пребывания атомов в исследуемом объеме и возможность достижения больших температур атомизации. Показано, что максимальный сигнал наблюдается для атомов In при переходе $5p^2P_{3/2} \rightarrow 6s^2S_{3/2} \rightarrow 8p^2P_{1/2}$ и для атомов Li, Na, Ag, Au, Pt при переходе $(n)s \rightarrow (m)p \rightarrow (k)d$ (рис. 5).

Экспериментально достигнутые пределы обнаружения оказались примерно на порядок, а для некоторых элементов — на несколько порядков выше расчетных, что требует дополнительных исследований. Тем не менее полученные ПО всех исследованных элементов на порядок и более ниже, чем достигнутые другими атомно-спектральными методами.

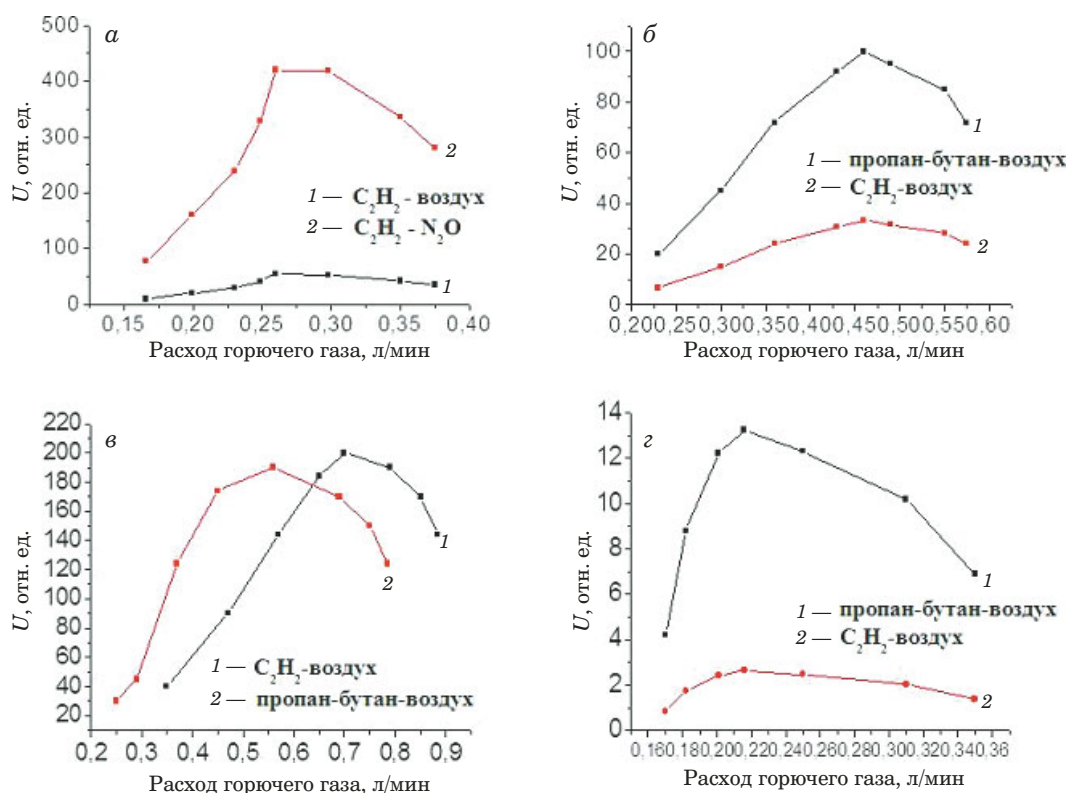


Рис. 4. Зависимость ионизационного сигнала Al (а), Na (б), Pt (в), Cs (з) от расхода горючего газа (расход воздуха — 1,9; 3,8; 4,4; 6,6 л/мин соответственно)

Fig. 4. Dependence of the ionization signal of Al (a), Na (b), Pt (c), Cs (d) on the fuel gas flow rate (air flow rate — 1.9; 3.8; 4.4; 6.6 liters/min, respectively)

Мы изучили зависимости амплитуды сигнала ионизации от энергии излучения лазера на красителях: для Au и Pt они приведены на рис. 6. Были использованы двухступенчатые схемы возбуждения: $\lambda_1 = 267,6$ нм и $\lambda_2 = 294,0$ нм для Au, $\lambda_1 = 266$ нм и $\lambda_2 = 292,9$ нм для Pt в атомизаторе

стержень – пламя. Диаметр лазерного пучка составлял примерно 2 мм. Насыщение ионизационного сигнала наблюдалось для атомов Au и Pt при использовании одноступенчатого возбуждения (700 кВт/см^2 для длительности лазерного импульса 10 нс).

Таблица 1. Результаты определения Li, In, Au, Ag, Pt, Yb в водных растворах атомно-ионизационным методом с использованием графитовой печи в качестве атомизатора

Table 1. Results of the determination of Li, In, Au, Ag, Pt, Yb in aqueous solutions by atomic ionization method using graphite furnace atomizer

Элемент	Длина волны возбуждения, $\lambda_{\text{возб}}$, нм			Температура атомизатора, $t_{\text{ат}}$, °C	Механизм ионизации	Разница энергий $\Delta E = \text{ПИ} - E_{\text{возб}}$, эВ	Предел обнаружения в водных растворах, нг/мл	
	λ_1	λ_2	λ_3				Полученный экспериментально	Теоретический
Li	670	610	—	2300	СИ	1,49	0,006	0,002
In	451	571	—	2400	СИ	0,59	0,008	0,03
Au	267	294	—	2400	СИ	0,42	5	0,05
	267	306,5	—	2400	СИ	0,66	5	0,05
	267	406,7	643,1	2400	ФИ	АС	10	0,05
Ag	328	282	—	2300	ФИ	АС	0,20	0,03
Pt	266	292	—	2400	СИ	0,06	50	0,04
Yb	555	581	581	2700	ФИ	АС	10	0,03

Примечание. СИ — столкновительная ионизация, ПИ — потенциал ионизации атома, ФИ — фотоионизация, АС — автоионизационное состояние.

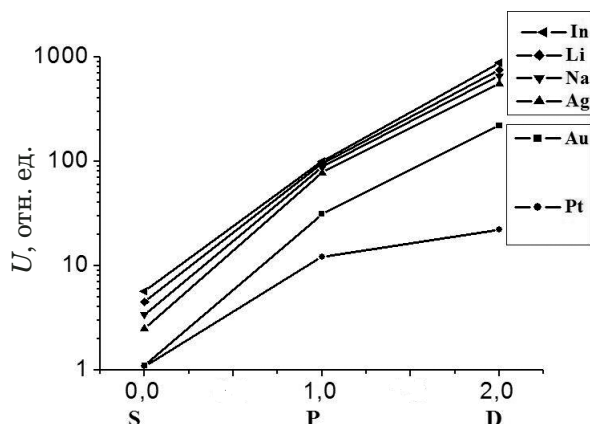


Рис. 5. Зависимость интенсивности ионизационных сигналов от орбитального момента

Fig. 5. Dependence of the intensity of ionization signals on the orbital angular momentum

Перестраивая длину волны второго лазера в диапазоне 250 – 340 нм, наблюдали несколько пиков, соответствующих высоковозбужденным ридберговским состояниям (РС) атомов Au, Pt и Ag [6, 14]. Результаты, приведенные в табл. 2 – 4, показывают, что разность между потенциалом ионизации и энергией возбужденного состояния очень мала, а скорость ионизации очень высока, что позволило эффективно ионизировать атомы в течение лазерного импульса. Эти состояния соответствуют основным квантовым числам до $n = 8$ и $n = 9$, и амплитуды сигналов ионизации атомов Au при двухступенчатом возбуждении оказываются приблизительно в 1000 раз больше, чем при одноступенчатом (рис. 7).

Таблица 2. Схемы возбуждения атома Au и пределы обнаружения в водных растворах

Table 2. Excitation transitions for Au and detection limit in aqueous solutions

Длина волны возбуждения, нм	Верхний уровень	Нижний уровень	Разница энергий, $\Delta E = \text{ПИ} - E_{\text{возб}}$, эВ	Предел обнаружения в водных растворах, нг/мл	
				Тип атомизатора	
				Стержень – пламя	Графитовая печь
$\lambda_1 = 274,8$ $\lambda_2 = 448,8$	$5d^9 6s 6p \ ^4F_{7/2}$ $5d^9 6s 7s \ ^2D_{5/2}$	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	1,96	$>50 \pm 4$	$0,50 \pm 0,4$
$\lambda_1 = 264,1$ $\lambda_2 = 460,7$	$5d^9 6s 6p \ ^4P_{3/2}$ $5d^9 6s 7s \ ^2D_{5/2}$	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	1,76	$>50 \pm 4$	$0,50 \pm 0,4$
$\lambda_1 = 267,6$ $\lambda_2 = 583,7$ $\lambda_3 = 447,0$	$5d^9 6s 6p \ ^2P_{3/2}$ $5d^{10} 7s \ ^2S_{1/2}$ AC	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	AC	$0,9 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,001$
$\lambda_1 = 267,6$ $\lambda_2 = 406,7$ $\lambda_3 = 587,0$ $\lambda_3 = 596,0$ $\lambda_3 = 643,1$	$5d^9 6s 6p \ ^2P_{3/2}$ $5d^{10} 6d \ ^2D_{3/2}$ AC AC AC	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	AC	$0,09 \pm 0,004$	$0,009 \pm 0,0004$
$\lambda_1 = 267,6$ $\lambda_2 = 332,0$	$5d^9 6s 6p \ ^2P_{3/2}$ $5d^{10} 7d \ ^2D_{3/2}$	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	0,96	$10 \pm 0,6$	$0,1 \pm 0,06$
$\lambda_1 = 267,6$ $\lambda_2 = 306,5$	$5d^9 6s 6p \ ^2P_{3/2}$ $5d^{10} 8d \ ^2D_{3/2}$	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	0,66	$0,05 \pm 0,004$	$0,005 \pm 0,0003$
$\lambda_1 = 267,6$ $\lambda_2 = 294,0$	$5d^9 6s 6p \ ^2P_{3/2}$ $5d^{10} 9d \ ^2D_{3/2}$	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	0,46	$0,05 \pm 0,003$	$0,005 \pm 0,0003$
$\lambda_1 = 267,6$ $\lambda_2 = 278,0$	$5d^9 6s 6p \ ^2P_{3/2}$ $5d^{10} 13d \ ^2D_{3/2}$	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	0,01	$27 \pm 1,5$	$0,27 \pm 0,15$

Таблица 3. Схемы возбуждения атома Pt и пределы обнаружения в водных растворах

Table 3. Excitation transitions for Pt and limit of detection in aqueous solutions

Длина волны возбуждения, нм	Верхний уровень	Нижний уровень	Разница энергий, $\Delta E = \text{ПИ} - E_{\text{возб}}$, эВ	Предел обнаружения в водных растворах, нг/мл	
				Тип атомизатора	
				Стержень – пламя	Графитовая печь
$\lambda_1 = 270,2$ $\lambda_2 = 452,1$	$5d^9 6p \ ^3D_3$ $5d^8 6s 7s \ ^9I_4$	$5d^9 6s \ ^1D_2$	1,5	$2,0 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,01$
$\lambda_1 = 292,9$ $\lambda_2 = 539,0$	$5d^9 6p \ ^3F_3$ $5d^9 7s \ ^1D_2$	$5d^9 6s \ ^3D_3$	2,5	$8,0 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,04$
$\lambda_1 = 265,9$ $\lambda_2 = 292,9$	$5d^9 6p \ ^3F_4$ $5d^9 6p \ ^3F_5$	$5d^9 6s \ ^3D_3$ $5d^9 6s \ ^3D_3$	0,08	$0,50 \pm 0,02$	$0,050 \pm 0,002$

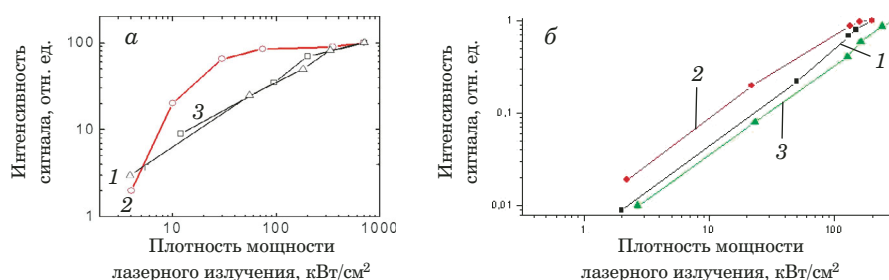


Рис. 6. Зависимость интенсивности ионизационного сигнала от плотности мощности лазерного излучения для атомов Au (а) и Pt (б): 1 — одноступенчатое возбуждение, λ_1 ; 2 — двухступенчатое возбуждение, λ_1 ; 3 — двухступенчатое возбуждение, λ_2

Fig. 6. Dependence of the intensity of ionization signals on the power density of laser radiation for Au (a) and Pt (b) atoms: 1 — one-step excitation, λ_1 ; 2 — two-step excitation, λ_1 ; 3 — two-step excitation, λ_2

Для атомов Ag наблюдаются переходы из $5p^2P_{3/2}$ состояния в автоионизационные состояния при возбуждении излучением с $\lambda_2 = 272,0$ или $282,0$ нм. Из табл. 4 видно, что увеличение селективного ионизационного сигнала было на несколько порядков выше, чем при одноступенчатом возбуждении. Для увеличения чувствительности и селективности атомно-ионизационного определения золота мы также исследовали трехступенчатые схемы возбуждения, включающие перевод в автоионизационные состояния (см. табл. 3). На рис. 8 представлены атомно-ионизационные спектры золота, платины, серебра и железа в области длин волн 200 – 700 нм.

Мы также исследовали схемы возбуждения атомов железа и марганца. Для эффективной атомизации и ионизации атомов предварительные эксперименты были выполнены в пламени ацетилен – воздух (расходы газов составляли 0,3 и 1,8 л/мин соответственно). Расстояние между электродами в пламени составляло 10 мм, анод был заземлен, потенциал катода — $-1,3$ кВ. Для калибровки использовали чистые водные раство-

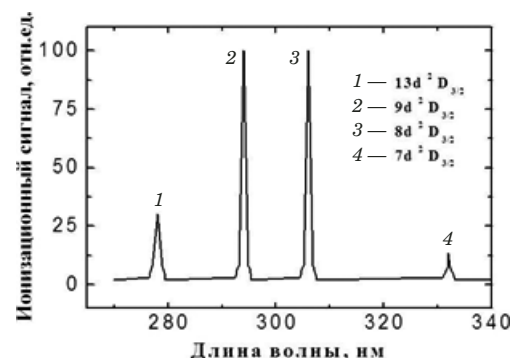


Рис. 7. Атомно-ионизационный спектр золота в диапазоне $\lambda_2 = 250 - 340$ нм ($n = 7 - 13$)

Fig. 7. LEI spectrum of gold in the range $\lambda_2 = 250 - 340$ nm ($n = 7 - 13$)

ры элементов с концентрацией 10 пг/мл – 1 мг/мл.

Атом железа имеет очень большое число близко расположенных энергетических уровней. Для первой ступени возбуждения использовали излучение $\lambda_1 = 298,3$ нм и $\lambda_1 = 296,6$ нм. Для первой ступени возбуждения атома марганца ис-

Таблица 4. Схемы возбуждения атомов Ag и пределы обнаружения в водных растворах

Table 4. Excitation transitions for Ag and detection limit in aqueous solutions

Длина волны возбуждения, нм	Верхний уровень	Нижний уровень	Разница энергий $\Delta E = \text{ПИ} - E_{\text{возб}}$, эВ	Предел обнаружения в водных растворах, пг/мл	
				Тип атомизатора	
				Стержень – пламя	Графитовая печь
$\lambda_1 = 338,3$ $\lambda_2 = 405,5$	$4d^{10}5p \ ^2P_{1/2}$ $4d^{10}6d \ ^2D_{5/2}$	$4d^{10}5s$ $\ ^2S_{1/2}$	0,8	$20,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$
$\lambda_1 = 328,1$ $\lambda_2 = 398,1$	$4d^{10}5p \ ^2P_{3/2}$ $4d^{10}8s \ ^2S_{1/2}$	$4d^{10}5s$ $\ ^2S_{1/2}$	0,7	$20,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$
$\lambda_1 = 328,1$ $\lambda_2 = 546,5$	$4d^{10}5p \ ^2P_{3/2}$ $4d^{10}5d^2D_{5/2}$	$4d^{10}5s$ $\ ^2S_{1/2}$	1,57	$20,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$
$\lambda_1 = 328,1$ $\lambda_2 = 547,1$	$4d^{10}5p \ ^2P_{3/2}$ $4d^{10}5d \ ^2D_{3/2}$	$4d^{10}5s$ $\ ^2S_{1/2}$	1,61	$20,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$
$\lambda_1 = 328,1$ $\lambda_2 = 282,0$ $\lambda_2 = 272,0$	$4d^{10}5p \ ^2P_{3/2}$ AC AC	$4d^{10}5s$ $\ ^2S_{1/2}$	AC	$2,0 \pm 0,1$	$0,20 \pm 0,01$

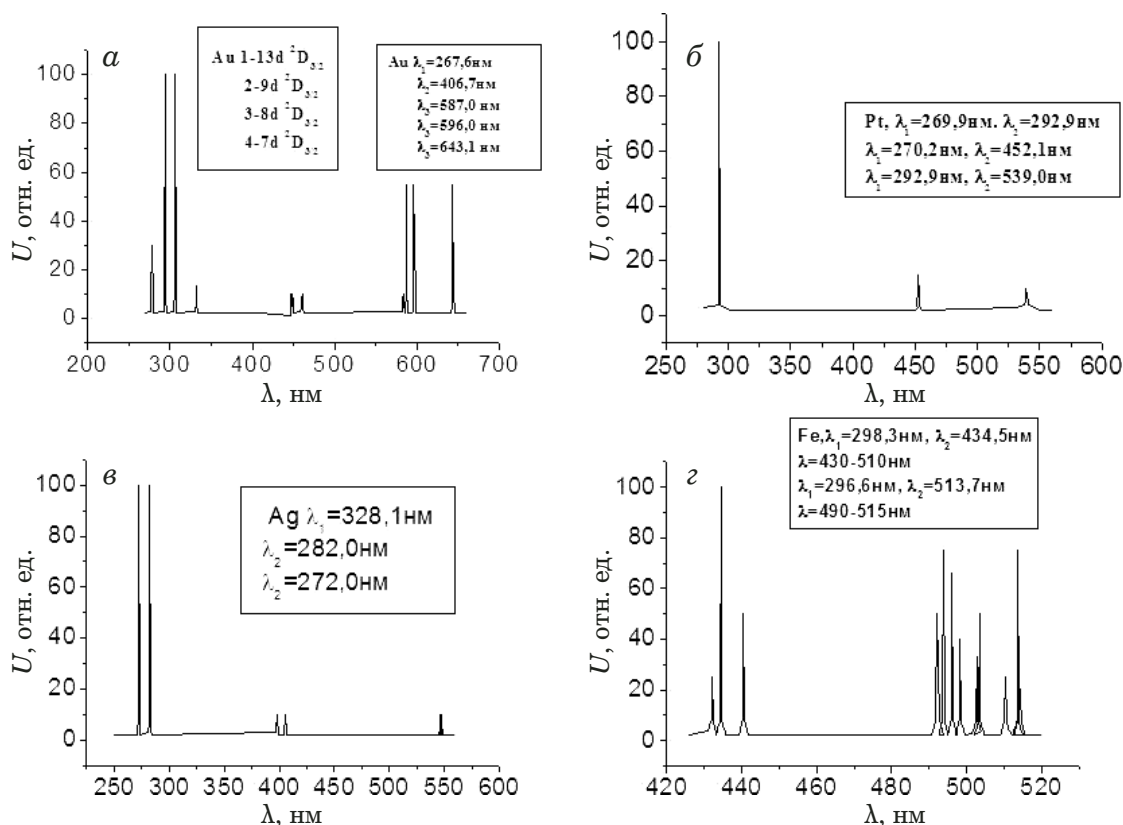


Рис. 8. Атомно-ионизационные спектры золота (а), платины (б), серебра (в) и железа (г) в диапазоне $\lambda_2 = 200 - 700 \text{ нм}$ ($n = 7 - 13$)

Fig. 8. LEI spectra of gold (a), platinum (b), silver (c), and iron (d) in the range $\lambda_2 = 200 - 700 \text{ nm}$ ($n = 7 - 13$)

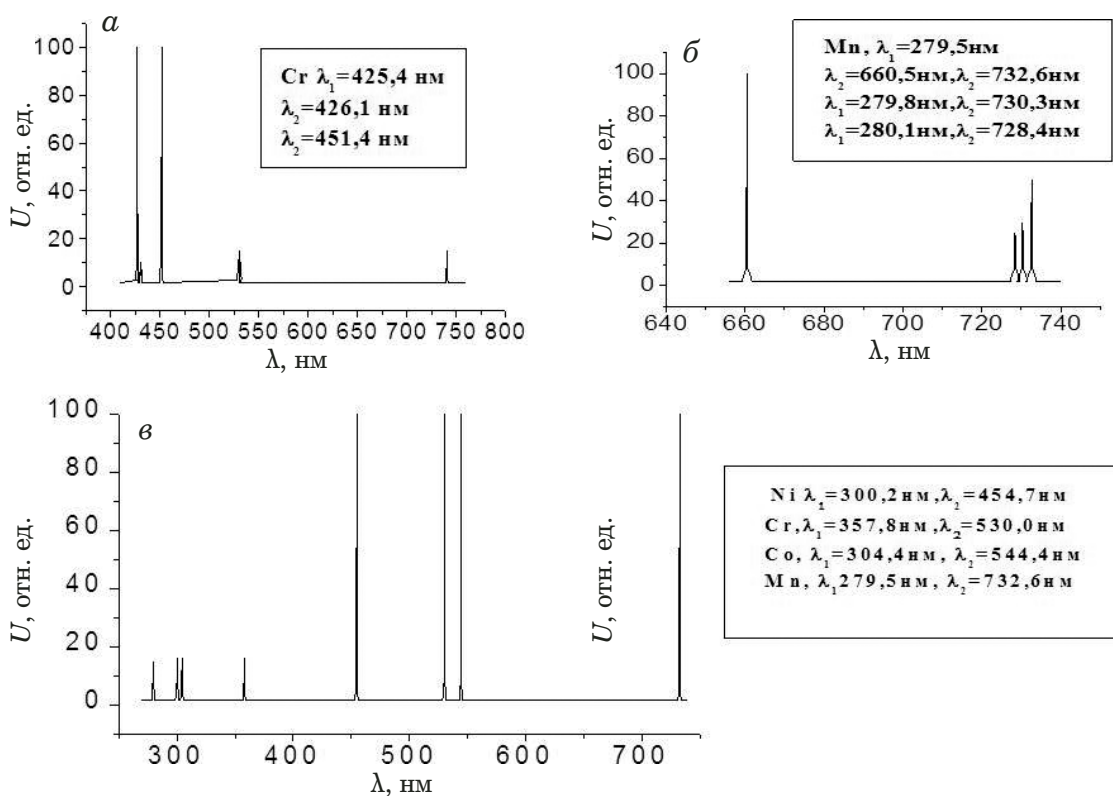


Рис. 9. Атомно-ионизационные спектры хрома (а), марганца (б), никеля, хрома, кобальта, марганца (в) в диапазоне 200 – 700 нм

Fig. 9. LEI spectra of chromium (a), manganese (b), nickel, chromium, cobalt, manganese (c) in the range 200 – 700 nm

пользовали один из ярких резонансных триплетов: $\lambda_1 = 279,5$ нм, 279,83 нм, 280,11 нм. На рис. 9 представлены атомно-ионизационные спектры хрома, марганца, никеля и кобальта в диапазоне 200 – 700 нм. Перестраивая длину волны второго лазера в диапазоне 425 – 735 нм, наблюдали несколько пиков, соответствующих высоковозбужденным ридберговским состояниям атомов Cr, Fe и Mn.

На следующем этапе работы было изучено мешающее влияние основы пробы на селективный ионизационный сигнал ряда элементов при использовании атомизаторов разного типа: электротермическое испарение пробы в вакууме, комбинированный атомизатор стержень – пламя, пневматическое распыление пробы в пламя и графитовая печь (табл. 5).

Исследование свойств аэрозолей. Для исследования аэрозольных факелов, полученных при лазерном испарении твердых проб, были выбраны чистые металлы (Fe, Al, Zn, Ag, Au), сплавы и почвы. Морфологию аэрозольных факелов исследовали как функцию плотности аэрозоля от расстояния. Мощный Nd-YAG лазер фокусировали на исследуемые поверхности при частоте повторения 1,0 Гц. Образованные аэрозоли транспортировали в медленном потоке воздуха ($10 - 12$ см³/с) к счетчику частиц [15, 16]. Измеряли время затухания, соответствующие коэффициенты экстинкции рассчитывали по формуле (2). Результаты представлены в табл. 6. При энергии лазерного импульса 250 мДж, времени задержки 50 мс и расстоянии между линзой и пробой 12 мм наблюдается максимальное значе-

Таблица 5. Влияние основы пробы на аналитический сигнал в различных атомизаторах

Table 5. Effect of the sample matrix on the analytical signal for different atomizers

Матрица	Определяемый элемент	Введено, нг/мл	Найдено по градуировочной зависимости, построенной с использованием водных образцов сравнения, нг/мл	Коэффициент ослабления сигнала по сравнению с водными растворами	Содержание, $\times 10^{-8} \%$ (*нг/г)	Тип атомизатора
Ацетон	Li	1,0	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$	$0,031 \pm 0,002$	П-ПБВ
	Na	1000	1010 ± 50	$1,01 \pm 0,05$	6800 ± 200	СП-АВ
Фосфорная кислота	Li	1,0	$0,49 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,02$	$1,30 \pm 0,9$	СП-АВ
	Na	1000	960 ± 60	$0,96 \pm 0,06$	2200 ± 200	СП-АВ
	Ag	100	90 ± 5	$0,90 \pm 0,05$	<10	СП-АВ
NH ₄ F	Cr	50	53,1	1,06	$70 \pm 5^*$	СП-АВ
	Mn	8	10,5	1,27	$88 \pm 6^*$	СП-АВ
	Ni	100	120	1,2	$56 \pm 4^*$	СП-АВ
	Co	50	60	1,2	$<1^*$	СП-АВ
NaF	Cr	100	66	0,7	$290 \pm 70^*$	СП-АВ
	Mn	100	70	0,75	$40 \pm 22^*$	СП-АВ
	Ni	100	69	0,69	$2200 \pm 400^*$	СП-АВ
	Co	100	65	0,65	$<70^*$	СП-АВ
GaAs	Cr	60	116	1,93	$(43 \pm 2) \cdot 10^4$	СП-АВ
	Fe	1000	1010	1,01	$(16 \pm 1) \cdot 10^5$	СП-АВ
Si	Fe	1000	890	0,9	$(1 \pm 0,1) \cdot 10^4$	СП-АВ
	Cs	10	11	1,01	$2,2 \pm 0,1$	СП-АВ
AgNO ₃	Au	500	450	0,9	<100	СП-АВ
Горная порода (трапп) 30 г/л	Au	50	41	0,85	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$	ГП
	Pt	1000	237	0,237	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$	СП-АВ
Питьевая вода	Cs	1,0	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$	$8 \pm 0,6$	П-ПБВ
	Na	1000	1010 ± 50	$1,01 \pm 0,05$	$60\,000 \pm 3000$	П-ПБВ
	In	20	100 ± 5	$5,0 \pm 0,3$	100 ± 10	П-ПБВ
Речная вода	Cs	10	$10,3 \pm 0,5$	$1,03 \pm 0,05$	40 ± 3	П-ПБВ
	Na	100	90 ± 4	$0,90 \pm 0,04$	$90\,000 \pm 600$	П-ПБВ
	In	20	100 ± 5	$5,0 \pm 0,3$	600 ± 50	П-ПБВ

Примечание. П-ПБВ — пламя пропан – бутан – воздух; СП-АВ — стержень – пламя ацетилен – воздух; ГП — графитовая печь.

ние экстинкции для всех исследованных образцов. Самый высокий коэффициент экстинкции был получен для аэрозолей почвы, а самый низкий — для аэрозолей Al. Исследовали зависимость абсолютной концентрации аэрозольных частиц от их размера при $T = 293$ К. Установлено, что максимальное число аэрозольных частиц наблюдается для каждого аэрозоля при определенном их диаметре: 70 нм — для почв, 60 нм — Ag, 80 нм — Au, 90 нм — латунь, 140 нм — Al, 100 нм — Fe, 120 нм — Zn.

Впервые определены коэффициенты экстинкции различных аэрозолей солей металлов (NaCl, CsCl, NaI, NaF, KCl, AgNO₃) и органических красителей (родамин 640 и НИТСИ). Образцы растворяли в деионизованной воде, в случае органических красителей использовали водно-этанольные растворы (1:1). Концентрации растворов солей составляли 20–200 г/л, растворов красителей — 1,0–5 г/л. Диаметр резонатора $d = 10$ см, его длина $L = 80$ см, t_r — время полного пути (туда и обратно) лазерного излучения в резонаторе, $t_r = 2L/c = 5,3$ нс (c — скорость света). Для образования аэрозольных частиц ис-

пользовали пневматические распылители. Все измерения проводили на длинах волн 615 и 635 нм. Результаты исследований для органических красителей представлены в табл. 7.

Показано, что для всех частиц наблюдается максимальное значение эффективности экстинкции на длине волны $\lambda = 615$ нм. Результаты, приведенные в табл. 7, указывают, что эффективность экстинкции зависит от размерного параметра α .

Результаты исследований для непоглощающих аэрозолей, таких как NaCl, CsCl, NaI, NaF, KCl, представлены в табл. 8. Впервые получены значения коэффициента и эффективности экстинкции прозрачных аэрозолей солей металлов (NaCl, CsCl, NaI, NaF, KCl, AgNO₃) при их импульсном лазерном возбуждении на длинах волн 580–660 нм и 630 нм. Показано, что эффективность экстинкции является функцией показателя преломления: Q возрастает с увеличением n . Максимальные значения Q для прозрачных аэрозолей солей металлов соответствуют минимальному значению размерного параметра α .

Таблица 6. Результаты исследования различных аэрозольных факелов металлов и почвы

Table 6. The results of studying various aerosol plumes of metals and soil

Параметр	Al	Fe	Au	Ag	Zn	Почва
Время затухания пустого резонатора, τ_0 , с	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Время затухания резонатора с пробой, τ_1 , с	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$11,7 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Коэффициент экстинкции среды, σ , см ⁻¹	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$6,12 \cdot 10^{-6}$	$24 \cdot 10^{-6}$	$35 \cdot 10^{-6}$	$77 \cdot 10^{-6}$	$200 \cdot 10^{-6}$

Таблица 7. Результаты исследования аэрозолей органических красителей

Table 7. Results of the studying aerosols of organic dyes

Аэрозоль	Длина волны, нм	Диаметр частиц, d , см	Время затухания резонатора с пробой, τ_1 , с	Время затухания пустого резонатора, τ_0 , с	Концентрация частиц, N , см ⁻³	Эффективность экстинкции, Q	Размерный параметр, α
Родамин 640	615	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$9,74 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	2206	4,1112	1,40
	635	$5,75 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	64,667	4,001	2,84
НИТСИ	615	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	2109	4,1	1,40
	635	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	101,667	1,915	2,60

Таблица 8. Результаты исследования непоглощающих аэрозолей NaCl, CsCl, NaI, NaF, KCl, AgNO₃

Table 8. Results of studying non-absorbent aerosols NaCl, CsCl, NaI, NaF, KCl, and AgNO₃

Параметр	NaF	KCl	NaCl	CsCl	AgNO ₃	NaI
Диаметр частиц, d , нм	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$10,0 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Время затухания резонатора с пробой, τ_1 , с	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$
Время затухания пустого резонатора, τ_0 , с	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$
Концентрация частиц, N , см ⁻³	246,333	96	32	284	223,333	541,333
Эффективность экстинкции, Q	3,579	5,12	3,6664	5,347	2,756	6,199
Размерный параметр, α	4,49	4,49	4,984	3,74	1,99	3,12
Показатель преломления, n	1,34	1,49	1,54	1,64	1,75	1,77

Вторую гармонику ($\lambda = 532$ нм) Nd-YAG лазера использовали для накачки лазера на красителях при частоте повторения 1 кГц ($E = 4$ Вт). Длину волны лазера на красителях перестраивали в диапазоне 575 – 660 нм, но большинство измерений выполняли при $\lambda = 583,5$ нм ($\Delta\nu \approx 1$ см⁻¹, $E = 0,31$ Вт, длительность импульса — 32 нс).

Впервые было исследовано влияние различных аэрозолей на время затухания резонатора. Объектами исследования были ацетон, сигаретный дым, этиловый спирт, пары воды и газовый разряд. Для проведения эксперимента была создана оптическая ячейка с длиной оптического пути 0,8 см. Диаметр резонатора составлял 2 см, его длина — 65 см, $t_r = 2L/c = 4,313$ нс.

Были экспериментально получены коэффициенты экстинкции для всех аэрозолей: $2,06 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ для атмосферного воздуха (ЧВ); $2,04 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ для паров воды (ПВ); $2,03 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ для спирта (ЭС); $2,37 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ для ацетона (А) и для дыма сигарет (ДС) $4,86 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹ (рис. 10). При этом параметры лазера на красителях составляли: $\lambda = 550,1$ нм, $\nu = 1$ кГц, $P = 0,1$ Вт [20].

При использовании лазера на кумарине 307 ($\lambda = 524$ нм) определяли коэффициент экстинкции атмосферного воздуха, равный $3,3 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹.

Заключение

Востребованность методов лазерной спектроскопии с атомизацией пробы в вакууме и при атмосферном давлении для решения современных аналитических задач обусловлена возможностью достижения ультранизких пределов обнаружения ряда элементов и исследования процессов возбуждения и ионизации атомов. Сочетание ступенчатого лазерного возбуждения атома и атомизации пробы в пламени продемонстрировано для определения элементов в алюминиевых сплавах, полупроводниковых материалах, фторидных материалах для волоконной оптики и других объектах. Мы также использовали комбинированный атомизатор стержень – пламя и графитовую печь: для многих элементов в графитовых печах чувствительность определения в 100 – 1000 раз выше, чем в пламени.

Методом ВРЛС исследованы характеристики различных аэрозолей: распределение частиц по размерам, коэффициенты и эффективности экстинкции. Показана зависимость абсолютной концентрации частиц аэрозоля от их размера.

Благодарности

Авторы выражают признательность О. И. Матвееву за плодотворное сотрудничество и поддержку работы.

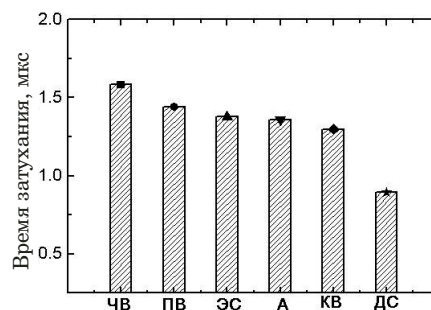


Рис. 10. Зависимость времени затухания резонатора от типа аэрозоля

Fig. 10. Dependence of decay time on the aerosol type

ЛИТЕРАТУРА

1. Fedosseev V. N., Kudryavtsev Yu., Mishin V. I. Resonance laser ionization of atoms for nuclear physics / Phys. Scr. 2012. Vol. 85. N 5. 058104. DOI: 10.1088/0031-8949/85/05/058104
2. Balykin V. I. The scientific career of V. S. Letokhov (10 November 1939 – 21 March 2009) / Phys. Scr. 2012. Vol. 85. N 5. 050302. DOI: 10.1088/0031-8949/85/05/050302
3. Турсунов А. Т., Эшкobilов Н. Б., Халманов А. Т. Лазерная спектроскопия ридберговских состояний атома ртути / Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. № 3. С. 507 – 511.
4. Эшкobilов Н. Б. Лазерная спектроскопия ридберговских состояний атомов II подгруппы (Zn, Cd, Hg) / Журн. прикл. спектроскопии. 2000. Т. 67. № 2. С. 249 – 250.
5. Chekalin N. V., Khalmanov A., Marunkov A. G., et al. Determination of Co, Cr, Mn and Ni traces in fluorine containing materials for optical fibers using laser enhanced ionization techniques with flame and rod-flame atomizers / Spectrochim. Acta, Part B. 1995. Vol. 50. N 8. P. 753 – 761. DOI: 10.1016/0584-8547(94)00168-U
6. Халманов А. Т., Хамраев Х. С. Лазерный атомно-ионизационный спектрометр в пламени / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 10. С. 16 – 19.
7. Temirov J. P., Chigarev N. V., Matveev O. I., et al. Dual-wavelength time-resolved resonance ionization imaging with cesium and mercury vapors / Appl. Spectrosc. 2004. Vol. 58. N 8. P. 1020 – 1022.
8. Nadeem A., Haq S. U. Oscillator strength measurements of the $5s5p^3P_1 \rightarrow 5snd^3D_2$ Rydberg transitions of cadmium / Spectrochim. Acta, Part B. 2010. Vol. 65. N 9 – 10. P. 842 – 846. DOI: 10.1016/j.sab.2010.07.004
9. Khalmanov A. T., Khamraev Kh. S., Tursunov A. T., Tukhlibaev O. Study of traces of elements on a universal laser photoionization spectrometer / Opt. Spectrosc. 2001. Vol. 90. N 3. P. 344 – 347. DOI: 10.1134/1.1358438
10. Большаков А. А., Ганеев А. А., Немец В. М. Перспективы аналитической атомной спектроскопии / Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 322 – 338.
11. Горбатенко А. А., Воронина Р. Д., Любомирова О. Р., Ревина Е. И. Лазерная молекулярно-ионизационная спектроскопия BaO и LuO в низкотемпературном пламени / Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2007. Т. 48. № 5. С. 357 – 360.
12. Зоров Н. Б., Кузяков Ю. Я., Новодворский О. А., Чаплыгин В. И. Оптогальванический эффект в пламенах атмосферного давления: в сб. «Химия плазмы». — М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 131 – 163.
13. Khalmanov A. T., Aymatov R., Turdikulov B. Optimization of the ventilation system and gas supply in the process of burning / Theor. Appl. Sci. 2021. Vol. 101. N 9. P. 254 – 258. DOI: 10.15863/TAS.2021.09.101.19
14. Scherer J. J., Paul J. B., O'Keefe A., Saykally J. Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy History, Development, and Application to Pulsed Molecular Beams / Chem. Rev. 1997. Vol. 97. N 1. P. 25 – 52. DOI: 10.1021/cr930048d

15. **Bulatov V., Yuheng Chen, Khalmanov A., Schechter I.** Absorption and scattering characterization of airborne micro-particulates by a cavity ringdown technique / *Anal. Boianal. Chem.* 2006. Vol. 384. N 1. P. 155 – 160. DOI: 10.1007/s00216-005-0173-8
16. **Bulatov V., Khalmanov A., Schechter I.** Study of the morphology of a laser-produced aerosol plume by cavity ringdown laser absorption spectroscopy / *Anal. Boianal. Chem.* 2003. Vol. 375. N 8. P. 1282 – 1286. DOI: 10.1007/s00216-003-1775-7
17. **Khalmanov A.** Laser spectroscopy of ultra-small concentration of atoms and aerosols in various phase states of substance / *Theor. Appl. Sci.* 2019. Vol. 75. N 7. P. 225 – 239. DOI: 10.15863/TAS.2019.07.75.38
18. **Khalmanov A., Boboev S., Burxonov X.** Calculation of a polluting substance released into the atmosphere from asphalt-concrete plants / *Theor. Appl. Sci.* 2019. Vol. 76. N 8. P. 246 – 249. DOI: 10.15863/TAS.2019.08.76.34
19. **Khalmanov A. T., Do-Kyeong Ko, Jongmin Lee, et al.** Study of Traces of Au and Ag Atoms by Resonant Laser Stepwise Ionization Spectroscopy / *J. Korean Phys. Soc.* 2004. Vol. 44. N 40. P. 843 – 848.
20. **Халманов А. Т.** Исследование и детектирование следов различных аэрозолей методом лазерной абсорбционной спектроскопии внутрирезонаторного затухания / *Докл. Акад. наук Республики Узбекистан.* 2007. № 2. С. 57 – 60.
8. **Nadeem A., Haq S. U.** Oscillator strength measurements of the $5s5p^3P_1 \rightarrow 5snd^3D_2$ Rydberg transitions of cadmium / *Spectrochim. Acta, Part B.* 2010. Vol. 65. N 9 – 10. P. 842 – 846. DOI: 10.1016/j.sab.2010.07.004
9. **Khalmanov A. T., Khamraev Kh. S., Tursunov A. T., Tukhlibaev O.** Study of traces of elements on a universal laser photoionization spectrometer / *Opt. Spectrosc.* 2001. Vol. 90. N 3. P. 344 – 347. DOI: 10.1134/1.1358438
10. **Bolshakov A. A., Ganeev A. A., Nemets V. M.** Prospects in analytical atomic spectrometry / *Russ. Chem. Rev.* 2006. Vol. 75. N 4. P. 289 – 302. DOI: 10.1070/RC2006v075n04
11. **Gorbatenko A. A., Voronina R. D., Lyubomirova O. R., Revina E. I.** Laser molecular ionization spectrometry of Bao and Luo in a low-temperature flame / *Vestn. Mosk. Univ. Ser. Khim.* 2007. Vol. 48. N 5. P. 357 – 360 [in Russian].
12. **Zorov N. B., Kuzyakov Yu. Ya., Novodvorskiy O. A., Chaplygin V. I.** Optogalvanic effect in atmospheric pressure tribles: in the book “Plasma Chemistry”. — Moscow: Energoatomizdat, 1987. P. 131 – 163 [in Russian].
13. **Khalmanov A. T., Aymatov R., Turdikulov B.** Optimization of the ventilation system and gas supply in the process of burning / *Theor. Appl. Sci.* 2021. Vol. 101. N 9. P. 254 – 258. DOI: 10.15863/TAS.2021.09.101.19
14. **Scherer J. J., Paul J. B., O’Keefe. A., Saykally J.** Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy History, Development, and Application to Pulsed Molecular Beams / *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97. N 1. P. 25 – 52. DOI: 10.1021/cr930048d
15. **Bulatov V., Yuheng Chen, Khalmanov A., Schechter I.** Absorption and scattering characterization of airborne micro-particulates by a cavity ringdown technique / *Anal. Boianal. Chem.* 2006. Vol. 384. N 1. P. 155 – 160. DOI: 10.1007/s00216-005-0173-8
16. **Bulatov V., Khalmanov A., Schechter I.** Study of the morphology of a laser-produced aerosol plume by cavity ringdown laser absorption spectroscopy / *Anal. Boianal. Chem.* 2003. Vol. 375. N 8. P. 1282 – 1286. DOI: 10.1007/s00216-003-1775-7
17. **Khalmanov A.** Laser spectroscopy of ultra-small concentration of atoms and aerosols in various phase states of substance / *Theor. Appl. Sci.* 2019. Vol. 75. N 7. P. 225 – 239. DOI: 10.15863/TAS.2019.07.75.38
18. **Khalmanov A., Boboev S., Burxonov X.** Calculation of a polluting substance released into the atmosphere from asphalt-concrete plants / *Theor. Appl. Sci.* 2019. Vol. 76. N 8. P. 246 – 249. DOI: 10.15863/TAS.2019.08.76.34
19. **Khalmanov A. T., Do-Kyeong Ko, Jongmin Lee, et al.** Study of Traces of Au and Ag Atoms by Resonant Laser Stepwise Ionization Spectroscopy / *J. Korean Phys. Soc.* 2004. Vol. 44. N 40. P. 843 – 848.
20. **Khalmanov A. T.** Research and detection of traces of various aerosols by the method of laser absorption spectroscopy inside resonator attenuation / *Dokl. Akad. Nauk Resp. Uzbekistan.* 2007. N 2. P. 57 – 60 [in Russian].

REFERENCES