

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 543.423

Влияние частоты повторения лазерных импульсов на пределы обнаружения химических элементов в составе загрязняющих веществ в водных растворах методом фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии

Ю.С. Толстоногова^{1,2}, С.С. Голик^{1,2}, А.Ю. Майор^{1,2}, А.А. Ильин^{1,2},
Д.Ю. Проценко^{1,3}, О.А. Букин^{1,3*}

¹ Дальневосточный федеральный университет

690922, Приморский кр., о-в Русский, пос. Аякс, 10

² Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН

690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

³ Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского

690003, г. Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а

Поступила в редакцию 7.04.2021 г.

Методом фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии исследована зависимость пределов обнаружения Mg, Mn, Sr, Pb, Al, В в водных растворах от частоты повторения лазерных импульсов. Показано, что при частотах повторения импульсов от 50 до 1000 Гц и при одинаковых остальных условиях эксперимента наилучшие пределы обнаружения для всех исследованных элементов достигаются при частоте повторения 166 Гц.

Ключевые слова: фемтосекундная ЛИС, частота повторений лазера, предел обнаружения, анализ жидкостей; femtosecond libs, laser repetition rate, limit of detection, liquid analysis.

Введение

Исследование антропогенного воздействия и влияния изменения климата на окружающую среду требует оперативного мониторинга морских акваторий. Применяемые методы должны отвечать следующим требованиям: охватывать большой ряд химических элементов, обеспечивать хорошую воспроизводимость и экспрессность измерений, обладать высокой чувствительностью и возможностью использования *in situ* [1–3]. В настоящее время для анализа водных растворов используются хорошо известные методы, обладающие высокой чувствительностью: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) [4]. Однако они требуют предварительной подготовки образца и, как правило, не могут быть использованы в натуральных условиях в режиме реального времени.

В настоящее время для оперативного бесконтактного дистанционного элементного анализа часто

используют метод лазерной искровой спектроскопии (ЛИС) [5, 6]. Развитие лазерной техники и технологий в последние десятилетия значительно расширило область применения ЛИС — это контроль материалов в промышленности [7], мониторинг окружающей среды [8, 9], исследование объектов космического пространства [10, 11], археология [12], биология [13, 14] и др. Особый интерес ЛИС представляет для мультиэлементного анализа водных растворов *in situ* как на поверхности водных сред, так и в океане [15]. Пределы обнаружения метода ЛИС с возбуждением плазмы лазерными импульсами (ЛИ) наносекундной длительности на поверхности водных растворов составляют от единиц до 10^{-3} г/л в зависимости от анализируемого химического элемента [15–17]. В последние годы для анализа элементного состава морской воды активно разрабатывается метод фемтосекундной ЛИС [18–20]. Для нее характерны низкие интенсивности сплошного спектра, отсутствие масштабной зоны нагрева, малый вынос вещества из-за абляции и, как следствие, минимальное разрушающее воздействие лазерного излучения на образец. Важной характеристикой фемтосекундной ЛИС является относительно низкий предел обнаружения (limit of detection — LOD) элементов. Так, при элементном анализе на поверхности жидкости методом фемтосекундной ЛИС LOD

* Юлия Сергеевна Толстоногова (mebius0112@yandex.ru); Сергей Сергеевич Голик (golik_s@mail.ru); Александр Юрьевич Майор (mayor@iacp.dvo.ru); Алексей Анатольевич Ильин (ilyin@iacp.dvo.ru); Дмитрий Юрьевич Проценко (dima.prsk@mail.ru); Олег Алексеевич Букин (o_bukin@mail.ru).

до трех порядков ниже, чем при ЛИС с использованием ЛИ наносекундной длительности [21, 22].

Анализ жидких образцов методом ЛИС имеет ряд особенностей. Во-первых, интенсивность излучения лазерной плазмы значительно уменьшается при фокусировке лазера в объем жидкости, поскольку большая часть энергии тратится на испарение раствора, что приводит к образованию короткоживущей плазмы [23]. Во-вторых, при фокусировке лазерного луча на поверхности жидкости происходит взрывное вскипание и вынос исследуемого вещества на фокусирующую оптику прибора, что снижает аналитические возможности метода [24]. Кроме того, при фокусировке ЛИ на поверхность образца возможно образование микропузырьков внутри и на поверхности жидкости, которые не являются прозрачными для лазерного излучения и плазмы и могут повлиять на воспроизводимость результатов измерений [25]. При оптимизации регистрации сигнала ЛИС для повышения контраста эмиссионных линий элементов необходимо регистрировать спектры плазмы с задержкой относительно возбуждающего лазерного импульса на время спада рекомбинационных процессов в плазме. Задержка фемто-ЛИС для различных элементов обычно лежит в диапазоне от десятков до сотен наносекунд [22]. Оптимальные времена задержки зависят как от исследуемого элемента, так и от способа возбуждения лазерной плазмы [22, 39]. Важные параметры, которые существенно влияют на чувствительность метода ЛИС, — длительность, энергия и частота повторения ЛИ [16, 26]. В наших предыдущих работах [16, 26, 27] было установлено, что с увеличением частоты повторения ЛИ и, следовательно, уменьшением времени измерения при одинаковом числе регистрируемых импульсов интенсивность эмиссионных линий уменьшалась. Так как время измерения играет важную роль в исследованиях *in situ*, например при непрерывном измерении элементного состава воды по ходу исследовательского судна, в настоящей работе рассмотрено влияние частоты повторения ЛИ на пределы обнаружения химических элементов в водных растворах в методе фемто-ЛИС.

Экспериментальная установка

Схема экспериментального комплекса для исследования влияния частоты повторений лазерного импульса на пределы обнаружения элементного состава представлена на рис. 1.

Плазма на поверхности водного образца генерировалась излучением фемтосекундного лазерного комплекса (Spitfire Pro 40F, Spectra-Physics) 1, работающего на центральной длине волны 800 нм с длительностью импульса 60 фс, энергией 1 мДж и частотами повторения импульсов: 50, 166, 250, 500 Гц и 1 кГц. Лазерное излучение направлялось через систему зеркал 2 и телескоп 3, 4 на плосковыпуклую линзу 5 с фокусным расстоянием 100 мм (KPX094AR.16, NewPort) и фокусировалось на поверхности исследуемого раствора. Как было отмечено ранее, увеличение диаметра лазерного пятна на фокусирующей линзе приводит к увеличению интенсивности линий химических элементов [28]. Поэтому телескоп 3, 4 был использован для получения более острой фокусировки.

Образцы водных растворов исследуемых элементов помещали в кварцевую кювету 6. Излучение плазмы направлялось собирающей кварцевой линзой 7 на входную щель спектрометра 8 (Spectra Pro 2300, Princeton Instruments) шириной 50 мкм, снабженного решеткой 1200 штрихов/мм со спектральным разрешением 2,38 нм/мм. В качестве детектора использовалась 16-битная ICCD камера 9 (Pi-MAX 3, 1024 × 1024 пикселей, Princeton Instruments). Встроенный генератор задержек (Super SYNPRO) обеспечивал время задержки регистрации относительно лазерного импульса. Управление работой экспериментальной установки осуществлялось компьютером 10. Воздушный аспиратор 11 использовался для предотвращения загрязнения фокусирующей оптики вследствие выноса вещества с поверхности исследуемого раствора.

Длительность импульса контролировалась с помощью автокоррелятора (PSCOUT PL-SP-LF, Spectra-Physics) 12. Для этого часть лазерного излучения отводилась на автокоррелятор 12 с помощью светоделиителя 13, установленного на откидном держателе.

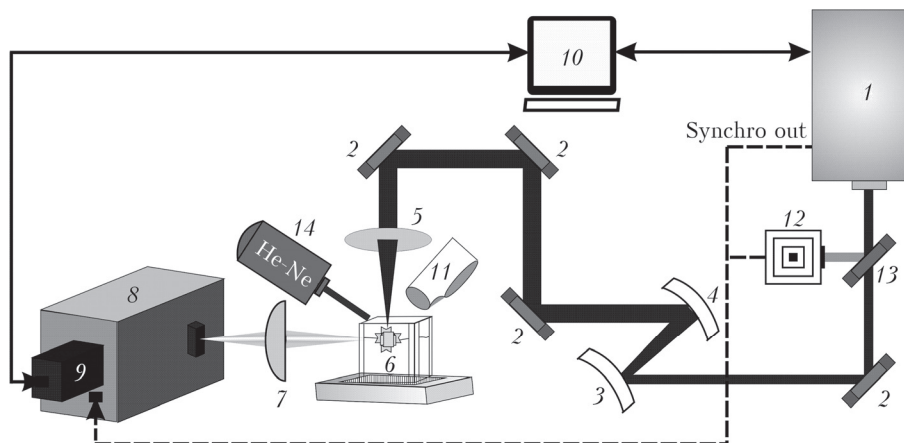


Рис. 1. Экспериментальная установка

Угол отражения луча гелий-неонового лазера 14 (1137P, JDS) от поверхности исследуемого образца был использован для контроля положения поверхности раствора относительно фокусирующей линзы.

Все измерения проводились при постоянных оптической конфигурации и параметрах лазерного излучения, за исключением частоты повторений ЛИ.

Результаты и обсуждение

Для определения пределов обнаружения химических элементов использовались государственные стандартные образцы водных растворов Sr (ГСО 7145-95), Mg (ГСО 7681-99), Mn (ГСО 8056-94), Pb (ГСО 7252-96), Al (ГСО 7854-00), В (ГСО 7337-96), (концентрация 1 г/кг). Указанные растворы разбавлялись дистиллированной водой до необходимых концентраций вплоть до 10^{-4} г/кг. Выбор объектов исследования обусловлен следующим: магний – основной компонент морской воды; свинец, марганец, алюминий – техногенные загрязнители окружающей среды (выделены по степени токсичности, присутствию в окружающей среде и вероятности попадания в живые организмы); соединения бора могут оказывать как серьезное отрицательное,

так и положительное влияние на биосферу; у стронция высокий показатель деструктивного воздействия на окружающую среду. В наших предыдущих работах [22, 29] были исследованы оптимальные времена задержек (t_d) регистрации спектров относительно лазерного импульса для Na, Fe, Ca, Mg, Al, Pb, Mn, Sr. Так, время задержки относительно лазерного импульса, при котором соотношение сигнал/шум было наилучшим, для Mg составило 120 нс, для Al – 150 нс. В [22, 29] показано, что для одновременного анализа этих элементов необходимо использовать время задержки не менее 100 нс, так как для каждого элемента излучение сплошного спектра значительно уменьшается при $t_d = 100$ нс. При проведении мультиэлементного анализа целесообразно использовать одно время задержки регистрации сигнала, подходящее для одновременного определения максимально широкого круга химических элементов. Исходя из вышесказанного, в настоящей работе при исследовании пределов обнаружения было выбрано значение $t_d = 130$ нс.

Все экспериментальные измерения проводились при постоянных параметрах установки (энергия, длительность, время задержки, оптическая конфигурация). На рис. 2 представлены калибровочные

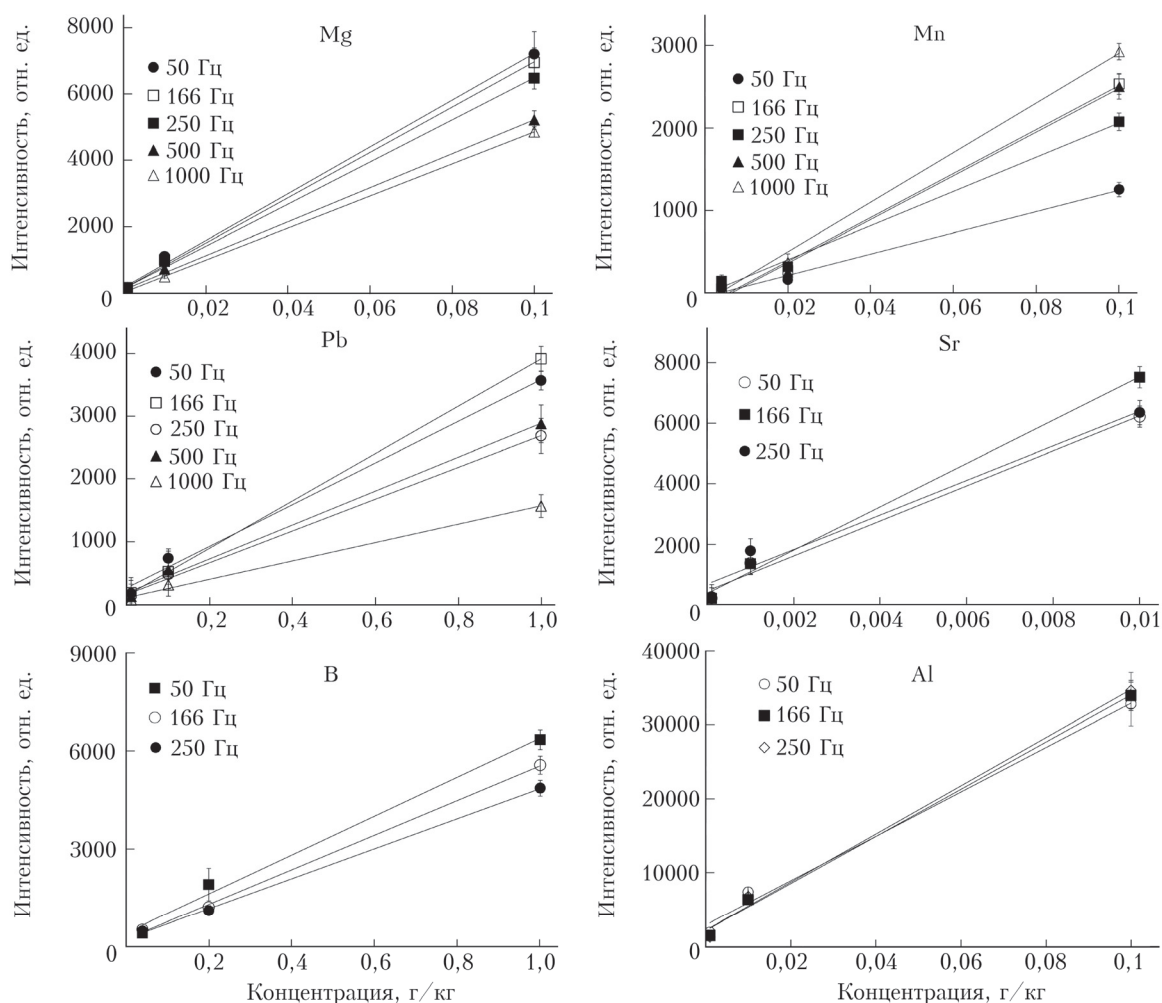


Рис. 2. Калибровочные графики для элементов Mg, Mn, B, Sr, Pb, Al

графики для Mg, Mn, B, Sr, Pb, Al. Каждая точка, отображенная на калибровочных графиках, является средним значением, полученным из шести последовательных измерений.

Предел обнаружения рассчитывался по известной формуле $LOD = 3\sigma/S$, где σ – стандартное отклонение фона в чистом образце (в нашем случае бидистиллированная вода); S – наклон калибровочной кривой [24]. На рис. 3 показаны зависимости пределов обнаружения Mg, Mn, Pb, Sr, B, Al в воде от частоты повторения ЛИ. Как видно, наилучший предел обнаружения наблюдается при частоте повторений импульсов 166 Гц. Аналитические дли-

ны волн наиболее чувствительных линий элементов указаны в подписи к рисункам в скобках после названия элемента.

В таблице приведены значения LOD для Mg, Mn, B, Sr, Pb, Al в воде в зависимости от частоты повторения ЛИ. Накопление спектров осуществлялось по 50000 лазерных импульсов. В нижней строке таблицы представлены пределы обнаружения для исследуемых элементов, полученные из литературных источников [22, 30–40].

Метод фемто-ЛИС демонстрирует гораздо меньшие значения LOD элементов, входящих в состав водных растворов, по сравнению с использованием

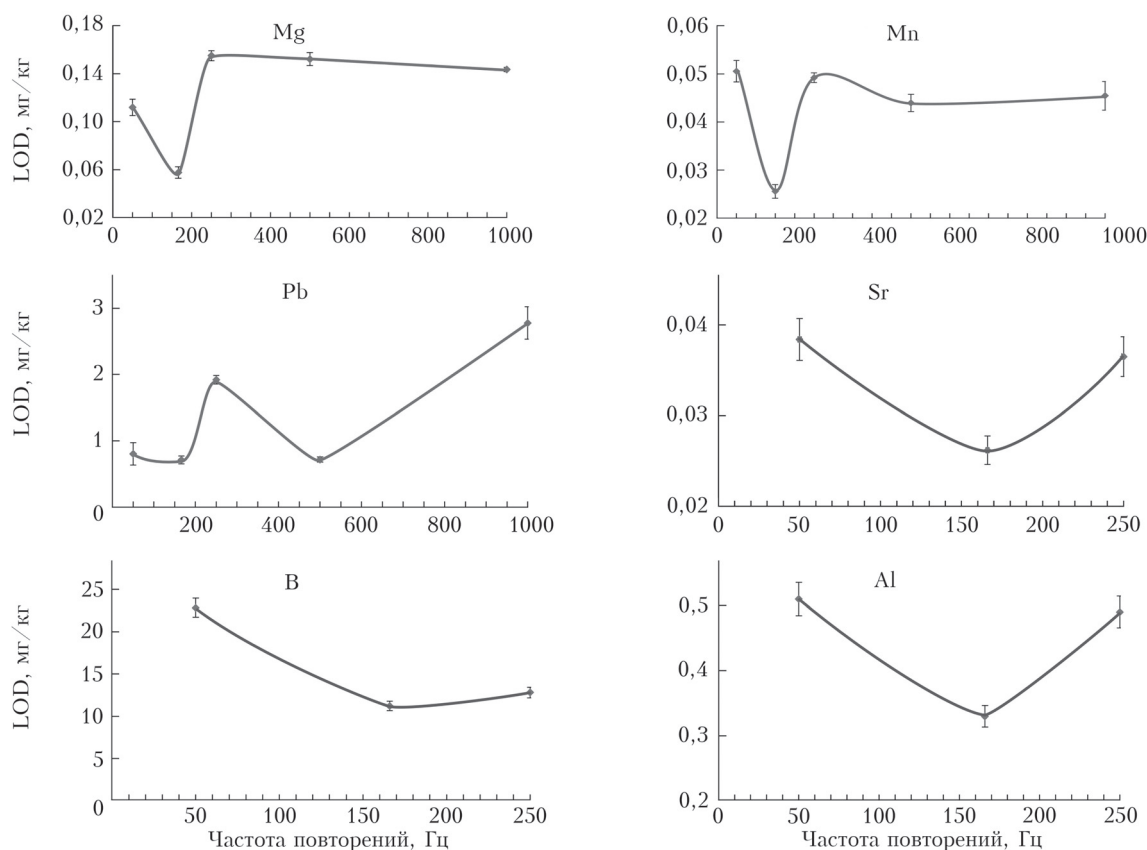


Рис. 3. Пределы обнаружения элементов в водных растворах: Mg I (285,2 нм), Mn I (403 нм, 403,3 нм), Pb I (283,3 нм), Sr I (460,7 нм), B I (249,6 нм), Al II (386,6 нм)

Значения LOD (мг/кг) для Mg, Mn, B, Sr, Pb, Al в зависимости от частоты повторения лазерных импульсов

Частота	Mg I (285,2 нм)	Mn I (403 нм, 403,3 нм)	Pb I (283,3 нм)	Sr I (460,7 нм)	B I (249,6 нм)	Al II (386,6 нм)
<i>Настоящая работа</i>						
50 Гц	0,112 ± 0,013	0,051 ± 0,004	0,8 ± 0,3	0,038 ± 0,002	18 ± 0,8	0,51 ± 0,03
166 Гц	0,058 ± 0,009	0,025 ± 0,002	0,7 ± 0,1	0,026 ± 0,001	13,1 ± 0,6	0,33 ± 0,02
250 Гц	0,155 ± 0,008	0,049 ± 0,001	1,9 ± 0,1	0,037 ± 0,002	14,9 ± 0,7	0,5 ± 0,03
500 Гц	0,15 ± 0,01	0,044 ± 0,003	0,72 ± 0,08	—	—	—
1000 Гц	0,143 ± 0,003	0,045 ± 0,005	2,8 ± 1	—	—	—
<i>Литературные данные</i>						
200–1000 Гц	0,9 (279,6 нм) [30],	0,233 (257,6 нм) [32],	0,118 (405,7 нм) [35],	2,89 (460,7 нм) [36],	0,8 (249,6 нм) [38],	0,19 (396,1 нм) [22],
	1 (279,6 нм) [31]	0,036 (255,1 нм) [33],	2,93 (220,3 нм) [32],	25 (460,7 нм) [37],	10 (208,9 нм) [39]	12 (394,4 нм) [40]
		0,13 (257,6 нм) [34]	3 (280 нм) [40]	2 (460,7 нм) [40]		

ЛИ наносекундной длительности [22]. Однако для достижения необходимых отношений интенсивности эмиссионных линий к фоновому излучению плазмы приходится использовать высокую частоту повторения ЛИ по сравнению с наносекундным ЛИС. Уменьшение скважности фемтосекундных лазерных импульсов приводит, с одной стороны, к возрастанию отношения сигнала к фону, а с другой — к уменьшению интенсивности эмиссионных линий. Последнее является результатом работы сразу нескольких механизмов взаимодействия лазерного излучения с водной поверхностью и атмосферой над ней, оценка и моделирование которых является отдельной задачей [41–43]. Поэтому в настоящей работе проведено экспериментальное исследование зависимости LOD от частоты повторения ЛИ. Результаты нашей работы показывают, что наиболее оптимальная частота повторения импульсов 166 Гц для всех исследованных элементов. Необходимо отметить, что эта величина оптимальна для геометрии фокусировки и импульсной энергии, которые использовались в нашем эксперименте. Однако определение оптимальной частоты повторения ЛИ в случае использования других схем эксперимента и энергетики лазеров может значительно улучшить аналитические возможности метода.

Заключение

Метод фемто-ЛИС был использован для анализа Mg, Mn, B, Sr, Pb, Al в водных растворах с частотой повторения до 1 кГц. Проведенные исследования пределов обнаружения элементов в водных растворах методом фемто-ЛИС при частотах следования импульсов от 50 до 1000 Гц показали, что при одних и тех же условиях эксперимента наилучший LOD для всех рассмотренных элементов достигается при частоте повторения ЛИ 166 Гц. Пределы обнаружения на этой оптимальной частоте повторения составили: для Mg – 0,058 мг/кг, Mn – 0,025 мг/кг, Pb – 0,7 мг/кг, Sr – $2,6 \cdot 10^{-2}$ мг/кг, B – 13,1 мг/кг, Al – 0,33 мг/кг. При необходимости сокращения времени анализа за счет увеличения частоты повторения ЛИ (до 1 кГц) нужно учитывать, что в этом случае предел обнаружения элементов может быть в 2–3 раза хуже по сравнению с оптимальной частотой повторения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-32-90254) (обработка экспериментальных данных) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FZNS-2020-0003 (№ 0657-2020-0003) (получение пределов обнаружения и исследование динамики эмиссионных линий).

1. *Cremers D.A.* The analysis of metals at a distance using laser-induced breakdown spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 1987. V. 41, N 4. P. 572–579.
2. *Davies C.M., Telle H.H., Montgomery D.J., Corbett R.E.* Quantitative analysis using remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) // *Spectrochim. Acta Part B.* 1995. V. 50, N 9. P. 1059–1075.
3. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* / A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (eds.). Cambridge University Press, 2006. 640 p.
4. *Banba T., Hagiya H., Tamura Yu., Senoo M., Yonezawa Ch., Carter P.B.* Chemical analysis of high-level radioactive waste glass by ICP-AES // *Anal. Sci.* 1998. V. 14, N 2. P. 389–394.
5. *Cahoon E.M., Almirall J.R.* Quantitative analysis of liquids from aerosols and microdrops using laser induced breakdown spectroscopy // *Anal. Chem.* 2012. V. 84, N 5. P. 2239–2244.
6. *Aragyn C., Aguilera J.A.* Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods // *Spectrochim. Acta Part B.* 2008. V. 63, N 9. P. 893–916.
7. *Noll R., Fricke-Begemann C., Brunk M., Connemann S., Meinhardt Ch., Scharun M., Strum V., Makowe J., Ghlen Ch.D.* Laser-induced breakdown spectroscopy expands into industrial applications // *Spectrochim. Acta Part B.* 2014. V. 93. P. 41–51.
8. *Unnikrishnan V.K., Nayak R., Aithal K., Kartha V.B., Santosh C., Gupta G.P., Suri B.M.* Analysis of trace elements in complex matrices (soil) by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) // *Anal. Methods.* 2013. V. 5, N 5. P. 1294–1300.
9. *Unnikrishnan V.K., Choudhari K.S., Kulkarni S.D., Nayak R., Kartha V.B., Santhosh C.* Analytical predictive capabilities of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) with principal component analysis (PCA) for plastic classification // *RSC Adv.* 2013. V. 3, N 48. P. 25872–25880.
10. *Wiens R.C., Xiong Wan, Lasue J., Maurice S.* Laser-induced breakdown spectroscopy in planetary science // *Laser-Induced Breakdown Spectrosc.* Elsevier, 2020. P. 441–471.
11. *Cousin A., Forni O., Maurice S., Gasnault O.* Laser induced breakdown spectroscopy library for the Martian environment // *Spectrochim. Acta Part B.* 2011. V. 66, N 11–12. P. 805–814.
12. *Giakoumaki A., Melessanaki K., Anglos D.* Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science – applications and prospects // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 387, N 3. P. 749–760.
13. *Rodriguez-Celis E.M., Gornushkin I.B., Heitmann U.M., Almirall J.R., Smith B.W., Winefordner J.D., Omenetto N.* Laser induced breakdown spectroscopy as a tool for discrimination of glass for forensic applications // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. V. 391, N 5. P. 1961–1968.
14. *Rehse S.J.* A review of the use of laser-induced breakdown spectroscopy for bacterial classification, quantification, and identification // *Spectrochim. Acta Part B.* 2019. V. 154. P. 50–69.
15. *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 // *Appl. Opt.* 2007. V. 46, N 13. P. 2507–2515.
16. *Golik S.S., Ilyin A.A., Babiю M.Yu., Biryukova Yu.S., Lisitsa V.V., Bukin O.A.* Determination of iron in water solution by time-resolved femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy // *Plasma Sci. Technol.* 2015. V. 17, N 11. P. 975.
17. *Ильин А.А., Букин О.А., Буланов А.В., Назорный И.Г., Голук С.С., Бауло Е.Н.* Спектрально-временные характеристики плазмы, генерируемой на поверхности морской воды наносекундным лазерным импульсом // *Оптика атмосф. и океана.* 2009. Т. 22, № 7. С. 705–709; *Il'in A.A., Bukin O.A., Bulanov A.V.,*

- Nagorny I.G., Golik S.S., Baulo E.N.* Spectral-temporal characteristics of plasma induced by a nanosecond laser pulse at the sea water surface // *Atmos. Ocean. Opt.* 2009. V. 22, N 5. P. 551–555.
18. *Labutin T.A., Lednev V.N., Ilyin A.A., Popov A.M.* Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy // *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. V. 31, N 1. P. 90–118.
 19. *Xiu J., Zhong Sh., Hou H., Lu Yu., Zheng R.* Quantitative determination of manganese in aqueous solutions and seawater by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) using paper substrates // *Appl. Spectrosc.* 2014. V. 68, N 9. P. 1039–1045.
 20. *Tian Y., Li Y., Wang L., Huang F., Lu Yu., Guo J., Zheng R.* Laser-induced plasma in water at high pressures up to 40 MPa: A time-resolved study // *Opt. Express.* 2020. V. 28, N 12. P. 18122–18130.
 21. *Ilyin A.A., Golik S.S.* Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of sea water // *Spectrochim. Acta Part B.* 2013. V. 87. P. 192–197.
 22. *Голик С.С., Букин О.А., Ильин А.А., Соколова Е.Б., Кульчин Ю.Н., Гальченко А.А.* Определение пределов обнаружения элементов в воде методом фемтосекундной лазерно-искровой спектроскопии // *Журн. прикл. спектроскоп.* 2012. Т. 79, № 3. С. 488–492.
 23. *St-Onge L., Kwong E., Sabsabi M., Vadas E.B.* Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using laser-induced breakdown spectroscopy // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2004. V. 36, N 2. P. 277–284.
 24. *Cremers D.A., Radziemski L.J., Loree T.R.* Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark // *Appl. Spectrosc.* 1984. V. 38, N 5. P. 721–729.
 25. *Matsumoto A., Tamura A., Koda R., Fukami K., Ogata Yu.H., Nishi N., Thornton B., Sakka T.* A calibration-free approach for on-site multi-element analysis of metal ions in aqueous solutions by electrodeposition-assisted underwater laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B.* 2016. V. 118. P. 45–55.
 26. *Golik S.S., Ilyin A.A., Babiy M.Yu., Biryukova Yu.S., Agapova T.M., Myor A.Yu., Bukin O.A., Kulchin Yu.N.* The influence of laser pulse repetition rate on the intensity of spectral lines in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of a liquid // *Tech. Phys. Lett.* 2015. V. 41, N 11. P. 1044–1046.
 27. *Biryukova Y.S., Golik S.S., Ilyin A.A., Babiy M.Yu.* Influence of energy and repetition rate of the femtosecond laser pulses on the spectral and temporal characteristics of plasma in laser induced breakdown spectroscopy of aqueous solutions // *22nd Intern. Sympos. Atmos. Ocean Opt.: Atmos. Phys. – Intern. Soc. Opt. Photon.*, 2016. V. 10035. P. 100352E.
 28. *Голик С.С., Ильин А.А., Колесников А.В., Бабий М.Ю., Кульчин Ю.Н., Букин О.А.* Влияние условий фокусировки лазерного излучения на интенсивность спектральных линий в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии жидкости // *Письма в ЖТФ.* 2013. Т. 39, № 15. С. 72–77.
 29. *Biryukova Y.S., Golik S.S., Ilyin A.A., Babiy M.Yu.* Determination of the limits of detection of the elements in aqueous solutions by femtosecond LIBS depending on the laser pulse repetition rate // *Frontiers in Ultrafast Opt.: Biomed., Scient., and Indust. Appl. XVII. – Intern. Soc. Opt. Photon.*, 2017. V. 10094. P. 100941R.
 30. *Sobral H., Sanginés R., Trujillo-Vázquez A.* Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B.* 2012. V. 78. P. 62–66.
 31. *Charfi B., Harith M.A.* Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water // *Spectrochim. Acta Part B.* 2002. V. 57, N 7. P. 1141–1153.
 32. *Zhong S.L., Lu Yu., Kong W.-J., Cheng K., Zheng R.* Quantitative analysis of lead in aqueous solutions by ultrasonic nebulizer assisted laser induced breakdown spectroscopy // *Front. Phys.* 2016. V. 11, N 4. P. 114202.
 33. *Chen Z., Li H., Liu M., Li R.* Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates // *Spectrochim. Acta Part B.* 2008. V. 63, N 1. P. 64–68.
 34. *Xiu J., Zhong Sh., Hou H., Lu Yu., Zheng R.* Quantitative determination of manganese in aqueous solutions and seawater by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) using paper substrates // *Appl. Spectrosc.* 2014. V. 68, N 9. P. 1039–1045.
 35. *Yang X.Y., Hao X.Q., Li C.M., Li J.M., Yi R.X., Shen M., Li K.H., Guo L.B., Li X.Y., Lu Y.F., Zeng X.Y.* Sensitive determinations of Cu, Pb, Cd, and Cr elements in aqueous solutions using chemical replacement combined with surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy // *Opt. Express.* 2016. V. 24, N 12. P. 13410–13417.
 36. *Goueguel C., McIntyre D.L., Jain J., Karamalidis A.K., Carson C.* Matrix effect of sodium compounds on the determination of metal ions in aqueous solutions by underwater laser-induced breakdown spectroscopy // *Appl. Opt.* 2015. V. 54, N 19. P. 6071–6079.
 37. *Popov A.M., Drozdova A.N., Zaytsev S.M., Biryukova D.I., Zorov N.B., Labutin T.A.* Rapid, direct determination of strontium in natural waters by laser-induced breakdown spectroscopy // *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. V. 31, N 5. P. 1123–1130.
 38. *Lee D.H., Han S.-Ch., Kim T.-H., Yun J.* Highly sensitive analysis of boron and lithium in aqueous solution using dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy // *Anal. Chem.* 2011. V. 83, N 24. P. 9456–9461.
 39. *Sarkar A., Aggarwal S.K., Sasibhusan K., Alamelu D.* Determination of sub-ppm levels of boron in ground water samples by laser induced breakdown spectroscopy // *Microchim. Acta.* 2010. V. 168, N 1–2. P. 65–69.
 40. *Gondal M.A., Hussain T.* Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy // *Talanta.* 2007. V. 71, N 1. P. 73–80.
 41. *Apitz I., Vogel A.* Material ejection in nanosecond Er: YAG laser ablation of water, liver, and skin // *Appl. Phys. A.* 2005. V. 81, N 2. P. 329–338.
 42. *Yang X., Guo L., Li J., Yi R., Hao Zh., Shen M., Zhou R., Li K., Li X., Lu Yo., Zeng X.* Laser-induced breakdown spectroscopy of liquid solutions: A comparative study on the forms of liquid surface and liquid aerosol // *Appl. Opt.* 2016. V. 55, N 26. P. 7406–7411.
 43. *Hussein A.E., Diwakar P.K., Harilal S.S., Hassan-tein A.* The role of laser wavelength on plasma generation and expansion of ablation plumes in air // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113, N 14. P. 143305.

Yu.S. Tolstonogova, S.S. Golik, A.Yu. Mayor, A.A. Ilyin, D.Yu. Proschenko, O.A. Bukin. **Effect of the repetition rate of laser pulses on the limits of detection of the elemental composition of pollutants in aqueous solutions by femtosecond laser induced breakdown spectroscopy.**

The dependence of limit of detection of Mg, Mn, Sr, Pb, Al, and B in aqueous solutions by femtosecond laser induced breakdown spectroscopy on the laser pulse repetition rate is studied. It is shown that at pulse repetition rates from 50 to 1000 Hz and under the same other experimental conditions, the best limits of detection for all elements are achieved at a laser pulse repetition rate of 166 Hz.