1972 г. Март *Том 106, вып. 3*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

535.338

ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С ЛАЗЕРНЫМ ИСТОЧНИКОМ СВЕТА

А. Фельске, В.-Д. Хагена, К. Лаква

Недавно разработанные методы спектрального анализа, в которых использованы лазерные источники света, обладают рядом преимуществ. Они позволяют непосредственно анализировать непроводящие материалы без предварительной трудоемкой подготовки проб. Они делают возможным локальный анализ вещества, испаряя его из кратера диаметром всего 10 мкм. Благодаря хорошей воспроизводимости процесса пробоотбора и условий возбуждения спектра лазерным лучом можно с большой точностью анализировать однородные материалы, поражая поверхность образца серией лазерных вспышек. В статье сообщается о современном состоянии лазерного спектрального анализа.

1. ВВЕДЕНИЕ

В оптическом спектральном анализе наличие элементов в анализируемой пробе определяют по линейчатым спектрам их атомов. С этой целью в тех случаях, когда анализу подлежит твердое или жидкое вещество, необходимо сперва испарить представительную часть пробы и создать в газовом облаке достаточное число свободных атомов. Тогда свободные атомы в невозбужденном состоянии можно непосредственно отождествлять по их спектрам поглощения, а свободные атомы в возбужденном состоянии — по характерным линейчатым спектрам излучения. Когда анализ выполняют масс-спектрометрическим методом, необходимо, чтобы в горячем газовом облаке было достаточно ионов.

Обычно испарение пробы и возбуждение спектра ее паров происходит в одном и том же источнике света для спектрального анализа, например в пламени, в электрических дуге или искре. Мы будем заранее считать, что эти источники известны читателю. В электрических источниках света однородные проводящие пробы часто можно непосредственно применять в качестве электродов, тогда как непроводящие или недостаточно однородные пробы требуют предварительной обработки. Обработка может заключаться в измельчении пробы и смешении ее с проводящими порошками угля или металла или же в растворении пробы (например, для выполнения

*) A. Felske, W.-D. Hagenah, K. Laqua. Optische Spektralanalyse mit Laser-Lichtquellen, Naturwiss., 57 Jg. (Hf. 9), 428 (1970). Перевод А. А. Фришберг, под редакцией С. М. Райского.

Авторы статьи — сотрудники Института спектрохимии и прикладной спектроскопии, Дортмунд, ФРГ.

пламенного анализа). Эти операции всегда приводят к разбавлению пробы и, кроме того, могут внести в нее загрязнения. На процесс испарения пробы и состав паров в электрических источниках света влияют структура и состав проб. (Электрическая дуга или искра задерживается, например, по преимуществу на границах зерен или включений. Это — одна из причин случайных и систематических погрешностей анализа.)

Классические источники света применимы для проведения локальных анализов лишь в весьма ограниченных условиях. Если требуется установить состав малого объема пробы, то при непроводящих пробах этот ее участок нужно сперва извлечь из пробы и затем проанализировать, обычно одним из методов микроанализа. При анализе проводящих проб место разряда следует фиксировать специальными вспомогательными приемами, например посредством изолирующей маски, прикрывающей ненужные участки пробы, или применением острого противоэлектрода, расположенного очень близко к пробе.

2. ЛАЗЕРНЫЙ ИСТОЧНИК СВЕТА

К «химическим» и электрическим источникам света в последние годы добавился новый источник света для оптического спектрального анализа и для масс-спектроскопии — лазерный источник света. Излучение лазера, благодаря его резкой фокусировке, можно сконцентрировать на очень маленькой площади. Этой сконцентрированной энергии достаточно для испарения и, чаще всего, также и для возбуждения паров материала пробы, как того требуют методики спектрального анализа. Поэтому при помощи лазерной техники можно выполнять спектральный анализ как проводящих, так и непроводящих материалов без предварительной подготовки проб (нет недобности в растворении, измельчении, перемешивании, брикетировании проб или обеспечении их электропроводности).

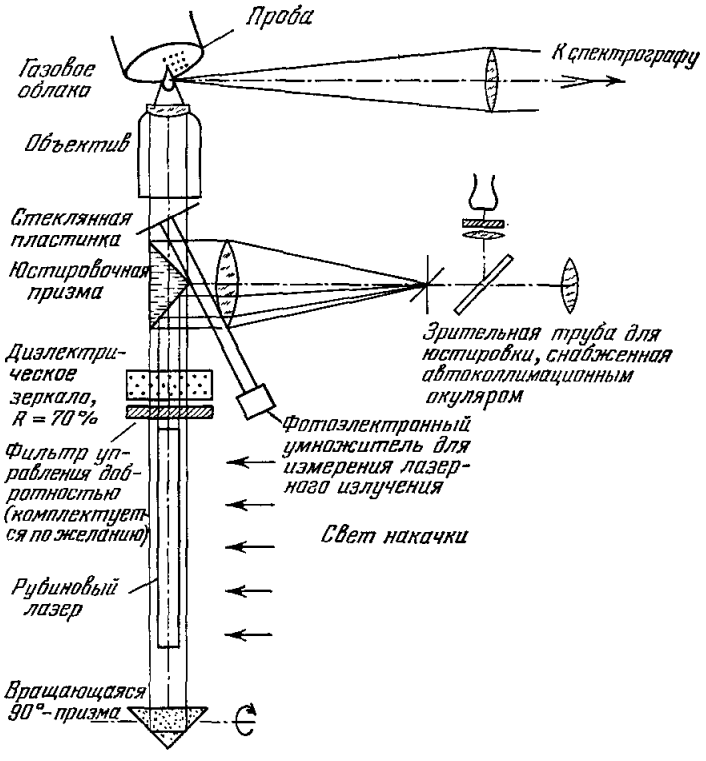
Принцип действия лазерного источника объяснен на рисунке [9]. Излучение твердотельного лазера (открытого *) Шавловом и Таунсом [43] и в 1960 г. осуществленного Мейманом [25] на рубине) фокусируется объективом на поверхности анализируемой пробы. Подлежащий исследованию участок на поверхности пробы предварительно выбирают, пользуясь микроскопом, состоящим из зрительной трубы и объектива. Излучение лазера испаряет немного материала пробы, и на пораженном месте создается маленький кратер. Образовавшийся пар сперва очень горяч, и его излучение можно непосредственно использовать для спектрального анализа. Тогда лазерный источник света полностью заменяет обычные источники для атомной эмиссионной спектроскопии. Излучение лазера можно, однако, использовать лишь для испарения пробы или ее участка, а возбуждение паров осуществлять обычным способом, например искровым разрядом или безэлектродным высокочастотным разрядом. Такое полное разделение испарения пробы и возбуждения ее паров позволяет оптимизировать независимо оба процесса. В этом варианте лазерный источник света впервые использовали для спектрального анализа Брех и Кросс [1].

Горячий пар содержит также достаточно ионов для масс-спектрометрического определения состава паров и достаточно невозбужденных атомов для измерения этого состава по атомноабсорбционным спектрам атомов.

Для испарения материала пробы в методах спектрального анализа были использованы лазеры с энергией в импульсе от нескольких милли-

*) Впервые принцип молекулярного усиления света был сформулирован в 1940 г. В. А. Фабрикантом. В 1954 г. Н. Г. Басов и А. М. Прохоров, а также независимо Ч. Таунс создали молекулярный квантовый генератор, за что им в 1964 г. была присуждена Нобелевская премия. (*Прим. ред.*)

ватт-секунд до нескольких ватт-секунд. Плотность излучения на поверхности пробы 10^4—10^{12} *вт/см*^{2}. Такие мощности можно получить только в импульсах. Еще и сейчас наиболее пригодными материалами для лазеров служат рубин (Al_2O_3 с 0,05% Cr) и неодим в стекле или в иттриево-алюминиевом гранате [12, 45]. Достоинства рубина: излучение в видимой области спектра (6943 Å), способность хорошо переносить большие термические



Ход лучей лазерного источника света.

нагрузки и хорошая теплопроводность. Недостаток заключается в относительно высоком энергетическом пороге (трехуровневый лазер). Трудности получения достаточно однородного стержня, имевшиеся вначале, в настоящее время преодолены благодаря способу выращивания монокристалла рубина из расплава по методу Чохральского. Для пассивного прохождения луча гарантирована угловая апертура в 10^{-4} *рад* на дюйм длины. Благодаря этому в активном случае (действие лазера) можно получать очень малые угловые апертуры. Такие же угловые апертуры получают и с неодимовыми стержнями. Преимущества неодима в стекле или в иттриево-алюминиевом гранате: низкий энергетический порог (четырехуровневый лазер), высокое собственное усиление, возможность изготовления больших однородных и оптически безупречных кусков. Недостатки: малый уровень допустимых тепловых нагрузок, излучение, расположенное в инфракрасной области (1,06 *мкм*) и затрудняющее юстировку аппаратуры. При подходящих условиях накачки достижимы следующие пороговые значения: для рубина — 100—200 *вт·сек*, для неодима в стекле — 50—100 *вт·сек* и для неодима в иттриево-алюминиевом гранате — 3—5 *вт·сек*. Излучаемая мощность хорошо воспроизводится в серии последовательных импульсов (относительное стандартное отклонение не превышает 0,01).

Сообщалось о коэффициенте полезного действия для неодима в стекле, равном 8%, а для рубина — 2%.

Помимо указанных выше твердотельных лазеров, нужные значения энергии в импульсе могут дать жидкостные лазеры [2,22]. Однако об их применении в спектральном анализе нам еще ничего не известно. Так же обстоит дело и с аргон-ионными лазерами и с CO_2-лазерами, представляющими интерес для задачи испарения материала. Аргоновый лазер излучает в видимой области спектра в интервале 4580—5145 А, в котором многие исследуемые вещества хорошо поглощают излучение. Сейчас эта область длин волн становится доступной посредством удвоения частоты излучения неодимового лазера. CO_2-лазер обеспечил бы непрерывное испарение пробы благодаря своей высокой мощности при длительной работе (до 10 *квт*).

3. ИСПАРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА ЛАЗЕРНЫМ ЛУЧОМ

Количество испаряющегося материала анализируемой пробы зависит как от свойств пробы и ее поверхности, так и от параметров лазера. Диаметр фокального пятна, получаемого на пробе, в основном пропорционален угловой апертуре лазерного пучка лучей и фокусному расстоянию объектива. Для многих применений (анализ малых включений) важно иметь фокальные пятна как можно меньшего размера. Поэтому большое значение приобретают лазеры с малой угловой апертурой (при известных обстоятельствах ее можно существенно уменьшить селекцией мод) и объективы с малым фокусным расстоянием. В качестве таких объективов хорошо зарекомендовали себя неклееные объективы микроскопов из высокопрозрачных стекол и зеркальные объективы. Однако фокусные расстояния не должны быть слишком малыми (обычные значения — от 4 до 27 *мм*) с тем, чтобы оставалось достаточно места для формирования облака паров между поверхностью пробы и первой линзой объектива (или защитной пластинкой). Разработаны специальные объективы, которые при небольшом фокусном расстоянии обеспечивают достаточный «рабочий промежуток». Для фокусирования лазерного излучения на поверхности пробы достаточен монохромат с хорошим соединением лучей на оптической оси. Если же этот объектив, как упомянуто выше, служит частью юстировочной зрительной трубы, то он должен удовлетворять обычным требованиям, предъявляемым к объективам микроскопов.

Однако диаметр кратера, образовавшегося на пробе в результате испарения, намного больше диаметра оптического фокального пятна лазера, так как значительная часть энергии, вводимой в фокальное пятно, благодаря теплопроводности распространяется в прилегающие к нему участки пробы и создает там температуру, достаточную для испарения этих участков. Чем меньше подводимая энергия, тем меньше разница между диаметрами фокального пятна и кратера. Одновременно уменьшается и глубина кратера и притом быстрее, чем его диаметр. При равной энергии форма кратера зависит от режима работы лазера. Лазер может работать в разных режимах. В нормальном режиме (свободной генерации без управления добротностью) он испускает за время в несколько сотен микросекунд большое число (100 и более) световых импульсов небольшой мощности («пички» в 10^3—10^4 *вт*). Управлением добротностью можно ограничить во времени действие лазера. Если медленно открывать затвор управления добротностью (по сравнению с временем собственных колебаний в одной вспышке лазера), то излучающий стержень может создавать небольшое число импульсов средней мощности (несколько десятков тысяч ватт), его можно немного перегрузить. Если же затвор открывать очень

быстро, т. е. за время порядка одного собственного колебания во вспышке лазера, то образуются так называемые гигантские импульсы чрезвычайно большой мощности (до 10^9 *вт*). Для управления добротностью применяют быстро вращающиеся зеркала или призмы, электрооптические затворы (ячейки Керра и Покельса) и насыщающиеся затворы (абсорбция, зависящая от интенсивности), которое позволяют получить импульсы, продолжительностью в несколько наносекунд. Пользоваться насыщающимися затворами особенно легко и просто. Для этой цели могут быть применены жидкости или цветные стекла.

Зависимость количества испарившегося вещества и размеров кратера от материала пробы и от условий излучения лазера примерно следующая. Твердые, хорошо поглощающие вещества испаряются при всех режимах работы лазера. На поверхности легкоплавких веществ образуются кратеры, бо́льшие, чем это дают энергетические оценки для одного только процесса испарения. В действительности в этом случае значительная, часто даже преобладающая доля вещества выбрасывается в виде капелек. Отражение излучения поверхностью пробы, естественно, тоже имеет значение, однако только при малых мощностях. При одинаковой энергии гигантские импульсы образуют наименее глубокие кратеры; наиболее глубокие кратеры [17] получаются в режиме свободной генерации благодаря большому числу следующих друг за другом «пиков» малой мощности в единичном импульсе лазера. Эти зависимости легко получить из данных табл. I и II,

Таблица I

Зависимость диаметра кратера от материала пробы (S — округленное значение величины стандартного отклонения, вычисленное во всех случаях по результатам пяти измерений)

Элемент	Диаметр кратера, *мкм*	S, *мкм*	Элемент	Диаметр кратера, *мкм*	S*, *мкм*
Ga	458	9	Ti	224	9
In	403	13	Ni	221	13
Bi	392	26	Zr	217	15
Pb	378	10	Al	213	21
Sn	339	9	Mo	206	8
Cd	312	22	Au	191	5
Zn	259	21	Ag	187	6
Mg	236	22	Cu	181	8
Fe	227	9	W	163	2

Таблица II

Зависимость размеров кратера от режима работы лазера (материал пробы — свинец, $2r$ — диаметр площадки, на 1 *см*^{2} которой приходится энергия $H = 0{,}25\ H_{max}$)

Режим работы	$2r$, *мкм*	Диаметр, *мкм*	Глубина, *мкм*	Энергия, *вт·сек*
Свободная генерация без управления добротностью	39	144	500	0,11
Модулирование добротностью вращающимся зеркалом	56	240	280	0,19
Модулирование добротностью фильтром с насыщением, зависящим от интенсивности	29	90	60	0,065

взятых из исследования строения вещества, выполненных Клоке с применением лазеров [18].

Прозрачные, мало поглощающие пробы с высокой температурой кипения (стекла, кристаллы) дают достаточное и воспроизводимое количество паров при большой интенсивности облучения (10^9 *вт/см*^{2}) поверхности пробы [32]. Синтетические вещества испаряются при любом из трех режимов работы лазера; правда, при этом образуется мало атомов газа, так как в основном облако состоит из капелек и твердых частиц — положение, аналогичное наблюдаемому в случае легкоплавких металлов, но только более резко выраженное. В обоих случаях кратеры непропорционально велики [10].

Исследуемые жидкости следует предварительно привести охлаждением в твердое состояние, затем их можно анализировать при всех трех режимах работы лазера. Аналогичная предварительная обработка проб часто бывает целесообразна при анализе биологических препаратов. Таким же способом можно анализировать и газы.

4. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

Во многих случаях для спектрального анализа пробы можно использовать непосредственно первичный спектр газового облака. Спектр этот выглядит иначе, чем типичные искровые или дуговые спектры, получаемые при обычном спектральном анализе, однако он очень точно воспроизводится от одной вспышки лазера к другой. Вид спектра зависит от режима работы и мощности лазера. Гигантские импульсы создают сильный фон сплошного спектра и очень широкие линии, обнаруживающие слабое самообращение. В режиме свободной генерации или при медленном открывании затвора управления добротностью фон слабее, линии такие же широкие, но с сильно выраженным самообращением важных для нашей цели аналитических линий. Поэтому можно сказать, что «качество» спектров хуже, чем в традиционных источниках света. Вытекающие отсюда ограничения при выполнении анализов мы обсудим позднее. Однако все вещества с достаточно высокой температурой плавления дают интенсивный и пригодный для анализа первичный спектр.

Применяя лазерный источник света, легко разделить процессы испарения пробы и возбуждения спектра ее паров. Если воспользоваться лазером только для испарения пробы, а возбуждение спектра паров осуществлять другим источником света, то определять характер спектра будут параметры этого второго источника. От режима работы лазера будут зависеть только разрушение материала пробы, транспортировка извлеченного из пробы вещества и, при известных условиях, время пребывания паров пробы в источнике света. Обычно возбуждение спектра паров осуществляют в искровом промежутке, расположенном перпендикулярно направлению распространения облака пара. На это облако разряжают конденсатор, заряженный заранее до нескольких тысяч вольт. Разряд поджигают заряженные частицы, имеющиеся в самом газовом облаке. Получаемые спектры подобны искровым. Спектральные линии более резкие, а сплошной фон слабее, чем в первичных спектрах газового облака, создаваемых непосредственно лазером. При этом излучается и значительно больше света (в 10—100 раз).

Спектры, пригодные для проведения анализа, можно получить и другими способами, например в высокочастотном безэлектродном разряде или электронными ударами. О первом применении высокочастотного безэлектродного разряда было сообщено недавно [15]. Качество спектров в этом случае еще лучше, однако плотность излучения меньше, чем при

возбуждении спектров в перпендикулярном искровом разряде. С уверенностью можно ожидать дальнейших улучшений спектра безэлектродного разряда, ибо пока еще не могли быть получены данные об оптимальных условиях проведения анализа этим методом.

5. ЛОКАЛЬНЫЕ АНАЛИЗЫ

Аналитические задачи, особенно успешно решаемые с лазерным источником света, можно разделить на две группы: локальный анализ и усредненный макроанализ.

Под локальным анализом следует понимать анализ самостоятельного, пространственно узко ограниченного участка пробы, включенного в вещество иного состава (например, включение в минерале или в металле). Поэтому любой метод локального анализа следует оценивать также и по тому, насколько мал может быть объем такой пробы (малые размеры кратеров).

В отношении спектрального анализа мы хотели бы строже определить это понятие; мы будем говорить о локальном анализе лишь тогда, когда размер включения таков, что оно при анализе целиком (или почти целиком) извлекается и разрушается. Следовательно, речь идет об анализе, который нельзя повторить. Если размеры кратера в 50 *мкм* дают удовлетворительное для данной задачи пространственное разрешение, то анализ можно выполнить лазером и без дополнительного источника возбуждения спектра, воспользовавшись достаточно светосильным спектральным прибором ($f/5$ или лучше) или прибором средней светосилы ($f/15 \div f/20$). В обоих случаях, как без дополнительного, так и с дополнительным источником возбуждения спектра, в пробе можно надежно отождествлять по крайней мере ее главные составные компоненты. Если по характеру пробы первый метод исключен или если необходимо определять также элементы, присутствующие в пробе в малых концентрациях, то приходится выбирать второй метод — он дает лучший спектр, а следовательно, снижает границу обнаружения элементов. Во всех случаях, когда нужно получить кратер меньше чем 50 *мкм*, дополнительное возбуждение спектров паров становится необходимым. Тогда светосильные приборы дают пригодные для работы спектрограммы (или электрические сигналы при фотоэлектрической регистрации излучения). Это справедливо еще для кратеров диаметром до 10 *мкм* [16, 33]. Как упоминалось выше, глубину кратера в известных пределах можно изменять выбором режима работы и величины энергии лазера. В этой связи напомним, что, например, при исследовании поверхностных загрязнений желательно получить кратер как можно менее глубокий; в этих случаях исследуемый участок пробы испаряют лазером в режиме гигантских импульсов и малой энергии.

Лазеры позволяют получать и значительно меньшие кратеры, чем указано выше,— в настоящее время граничные значения диаметра кратера близки, по-видимому, к 1 *мкм* [33]. Однако количество испаряющегося при этом вещества недостаточно (или, быть может, пока что недостаточно) для проведения спектрального анализа. Минимальное количество вещества, необходимое для проведения анализа, например для отождествления основных компонентов пробы, принципиально и неизбежно определяется пределом чувствительности спектрального метода и, следовательно, интенсивностью спектральных линий и фона, шумами источника света и приемника излучения, а также свойствами спектральной аппаратуры. По тем или иным причинам с лазерным источником света эта граница может оказаться недостижимой даже приближенно. Так, например, в методе возбуждения спектра искровым разрядом лазер должен создавать по меньшей

мере столько паров, сколько необходимо для поджига этого разряда. Возможно, что это ограничение можно обойти, воспользовавшись дополнительным поджигом искрового разряда. Подробные исследования в этом направлении еще предстоят.

Преимуществам метода локального анализа, в котором возбуждение спектра производится искровым разрядом, направленным перпендикулярно направлению распространения струи пара, создаваемого лазером, противостоят следующие недостатки:

1. Результаты анализа могут быть искажены вследствие загрязнений, находящихся во вспомогательных электродах или на их поверхности. Этот источник ошибок особенно неприятен тем, что подобные загрязнения часто содержатся в электродах не гомогенно, а образуя лишь отдельные включения, случайно проявляющиеся в регистрируемых спектрах.

2. Облако паров, вырывающееся из пробы, неизбежно разбивается, а часто даже вытесняется парами материала вспомогательных электродов.

Выполнение количественных анализов этим методом встречает затруднения и почти не предпринималось. Легко, однако, произвести относящиеся сюда оценки. Разрушенная лазерной вспышкой масса пробы 10^{-3} — 1 *мкг*. В литературе имеются сообщения об абсолютной границе обнаружения элементов в 10^{-9}—10^{-11} *г* [3, 40], в одном благоприятном случае — 10^{-13} *г* [4]. Относительная граница обнаружения зависит от определяемых

Таблица III

Характерные особенности и возможности методов лазерного локального анализа и электронного микрозондирования

	Лазер	Электронный микрозонд
Локальность — диаметр разрешаемой площадки	10—25 *мкм*, зависит от свойства пробы	$\geqslant 1$ *мкм*
Глубина поражения исследуемого участка пробы	Можно изменять в широких пределах вариацией режима работы лазера; $\geqslant 3$ *мкм*	Задана свойствами основы пробы; 100 Å — 10 *мкм*
Определяемые элементы	Около 70. Не определяются элементы, аналитические линии которых лежат в вакуумном ультрафиолете, например галогены, газы и т. д.	Все элементы с порядковым номером $Z \geqslant 5$
Предварительная обработка проб	Не нужна	Нужна (шлифовка, полировка, сообщение свойства электропроводности)
Рабочая атмосфера	Любая (вакуум не нужен)	Вакуум
Повреждение пробы	Нет	Да
Интервал определяемых концентраций элементов	Одинаковый по порядку величины для обоих методов (зависит от материала и от пространственного разрешения)	
Изучение распределения элементов по сечению пробы	Возможно	Возможно
Количественный анализ	Возможен, если анализируемый участок пробы однороден	
Исследование распределения концентрации элементов по данным последовательного анализа малых участков пробы	Возможно	Возможно
Точность анализа	Средняя	Высокая
Стоимость	Высокая	Средняя

элементов и применяемых методов; она лежит в пределах 0,001%—0,1% Эта граница зависит также от количества испарившегося вещества. Чем меньше кратер, а следовательно, и газовое облако, тем сильнее действуют указанные выше эффекты разбавления и вытеснения паров, тем выше будет относительная граница обнаружения. Кроме того, при маленьком кратере зажигание разряда возможно лишь при уменьшении зазора между электродом и пробой. Тогда возрастает вероятность нежелательного пробоя искрового разряда между электродом и пробой. Это явление препятствует обнаружению малых концентраций элементов в значительно большей мере, чем уровень электронно-оптических помех; граница обнаружения, установленная градуировочной кривой, становится недостижимой.

Имеются многочисленные публикации об аналитических применениях локального анализа. Можно привести примеры из металлургии [26, 27, 41 44], минералогии [27, 41, 28], стекольной и керамической промышленности [10, 27, 41, 11], биологии [4, 13] и медицины [4, 29]. В книге [41] особенно подробно изложено применение в минералогии. В то время, как для потребностей металлургии и металлографии разрешающая способность локальных анализов часто оказывается недостаточной, в других областях они позволяют получить ценные результаты, которые трудно достигнуть иными методами. Примером служат анализы in vivo и in situ в медицине и в биологии [3]. Разработаны и описаны приборы, позволяющие чрезвычайно точно локализовать отбор пробы и проведение анализа. На таком приборе удалось, например, проанализировать один красный кровяной шарик диаметром около 8 *мкм* [33].

Разумно сравнить достижения и области возможного применения локального лазерного анализа и микрозондового рентгеновского анализа. Оба эти метода вряд ли конкурируют друг с другом; во многих отношениях они дополняют друг друга. В табл. III кратко приведены некоторые существенные особенности этих методов.

6 МАКРОАНАЛИЗЫ

При выполнении макроанализов требуется надежно определить средние значения, характеризующие состав большой однородной пробы. Поэтому пробу можно отбирать либо из одного, либо из нескольких подходящих участков ее поверхности. В этом виде спектрохимических анализов не существует никаких ограничений для размера кратера. Напротив, чем больше кратер, тем больше вещества пробы подвергается анализу и тем надежнее результат анализа. Обычно для таких анализов имеется *неограниченное количество пробы. Поэтому измерения можно повторять* столько раз, сколько этого желают.

На практике часто невозможно разграничить макроанализ от локального анализа. Примером может служить анализ большого включения, отличающегося своим особым составом; другим примером являются пробы, содержащие множество малых однородных включений.

Насколько пригоден лазерный источник света для макроанализов? Чтобы ответить на этот вопрос, следует начать издалека. Мощность излучения, отдаваемую лазером, можно поддерживать весьма постоянной [5, 11, 40]. Для этого необходимо лишь, чтобы энергия накачки импульсной лампы и температура лазерного стержня поддерживались постоянными. В противоположность электрической искре, при работе с лазером процессы испарения пробы и возбуждения характерного спектра паров воспроизводятся практически одинаково. Материал пробы можно испарять из больших кратеров, либо действуя небольшим числом лазерных импульсов большой энергии [8], либо же посредством серии импульсов меньшей энер-

гии, в совокупности поражающих большие площади на поверхности пробы [42]. Такие последовательности импульсов (1—50 *сек*$^{-1}$) создаются современными лампами накачки и лазерными стержнями [9]. Известны методы анализа как без возбуждения спектра струи паров перпендикулярной искрой, так и с применением искры. Работая с лазерами, легко избежать искажений результатов анализов, часто наблюдаемых при анализах с искровыми разрядами, так как вещество пробы испаряется точно из того места пробы, на которое направлено излучение лазера. Искра не блуждает по поверхности пробы, не задерживается на включениях и т. п. Наибольшая точность анализов достигается в тех случаях, когда не применяют перпендикулярного искрового разряда (величина относительно стандартного отклонения — 0,1 для единичного лазерного импульса).

В методе зондирования поверхности пробы можно рассчитать, благодаря прецизионному управлению пробоотбором, число вспышек лазера, необходимое для установления состава пробы с заданной точностью. Это отличает лазерный макроанализ от искрового спектрального анализа, при котором обработка пробы искрой, хотя тоже производится отдельными импульсами, однако происходит в условиях, когда их действие только случайно бывает независимым. Поэтому точность искрового анализа может быть только в очень ограниченных пределах улучшена увеличением продолжительности обработки пробы искрой.

Даже весьма точные анализы с лазером, характеризующиеся относительным стандартным отклонением в 0,01, занимают малое время — на это требуется всего 50—100 лазерных вспышек (для сравнения заметим, что искровой анализ требует от 1000 до 6000 разрядов). С тех пор, как импульсные лампы — наиболее изнашиваемая часть установки — имеют продолжительность жизни от 10 000 до 20 000 импульсов даже при отдаче ими номинальной мощности, стало возможным изготовлять вполне надежные промышленные лазерные источники света для количественных микроанализов. Из всех режимов работы самые точные результаты анализа дают единичные гигантские импульсы [40]. Вследствие худшей границы обнаружения элементов при таком режиме работы (приблизительно в 10 раз хуже, чем при искровом анализе) удается в благоприятных случаях определять лишь сравнительно большие концентрации ($> 0{,}5\%$). Из-за плохого качества спектра, излучаемого парами пробы при таком режиме работы лазера, по одной и той же аналитической линии удается количественно определять элементы в более узком интервале концентраций, чем в обычных спектральных методах. Нижняя граница этого интервала сдвинута в сторону больших концентраций из-за сильного фона на спектрограммах, а верхняя граница смещена в сторону малых концентраций вследствие слабой зависимости интенсивности линий от концентрации. Это последнее обстоятельство связано с очень сильным уширением линий, а также с самообращением линий [34] (ширина линий уже была использована в качестве аналитического сигнала). Когда по характеру задачи для выполнения анализов нужно охватить большой интервал определяемых концентраций элементов, следует, если это возможно, разделить его по многим аналитическим линиям. Вследствие высокой точности анализа лазерный источник света особенно пригоден для определения среднего состава однородных проводящих и непроводящих веществ. Кроме того, лазерный спектральный анализ может быть всегда с успехом применен в тех случаях, когда следует исключить влияние помех, проявляющихся при искровых источниках света, например влияние разрядов, не вызывающих испарения пробы.

Если выбирают метод испарения пробы лазером, а возбуждения спектра паров — искрой, то стандартное отклонение величины отношения

интенсивности аналитической линии и интенсивности линии сравнения возрастает (типичное значение 0,3). Для достижения заранее заданной точности анализа часто приходится увеличивать число вспышек лазера. Однако из-за лучшего качества спектров, этот метод позволяет снизить относительную границу обнаружения элементов (до 0,001—0,01%). Благодаря повышенной интенсивности спектральных линий при работе с дополнительной искрой для анализа можно применять спектральные приборы большой разрешающей силы, которые обычно мало светосильны. Этим достигается дальнейшее увеличение относительной интенсивности линии и фона сплошного спектра, а вместе с тем чувствительности метода анализа.

Вопреки первоначальным ожиданиям, при возбуждении спектра пробы лазером также наблюдается эффект обыскривания (изменение во времени интенсивностей спектральных линий, когда ряд лазерных импульсов поражает одно и то же место поверхности пробы.) Правда, эффект обыскривания выражен слабее, чем в искровом источнике света. Впрочем, как и при искровом разряде, в лазерном источнике относительная интенсивность спектральных линий также перестает монотонно изменяться уже после нескольких вспышек лазера [11]. Однако одновременно с этим возрастает ошибка воспроизводимости интенсивности аналитических линий, поэтому обычно целесообразно производить первые вспышки на свежих местах поверхности пробы. Вопрос этот также заслуживает дальнейшего изучения.

Нельзя обойти молчанием и следующий эффект, существенный для всех аналитических методов,— это влияние «третьих» элементов. Под этим понимают влияние других компонентов на интенсивность аналитических линий определяемого элемента в пробе. В спектральном анализе такие влияния могут проявляться как в процессе испарения пробы, так и в процессе возбуждения спектра ее паров. Из опубликованных в настоящем времени результатов исследований нельзя еще получить ясного представления о закономерностях проявления и величине влияния «третьих» элементов при лазерном спектральном анализе. При анализе однородных металлических проб, например сталей, эти эффекты отчетливо проявляются и имеют тот же характер, что и при анализе с искровым разрядом. Они здесь связаны с процессом испарения и зависят от структуры пробы. Вместе с тем насыпанные на подложку порошки минералов самого различного состава можно надежно анализировать по одному общему комплекту градуировочных графиков [45]. В противоположность обычному спектральному анализу в дуге, здесь не проявляется заметно влияние «третьих» элементов.

Макроанализ с лазерным источником света можно считать заменой и дополнением спектральных анализов с искровым или дуговым источником возбуждения спектра в той мере, в какой речь идет об анализах проводящих материалов, т. е. металлических проб. По этому вопросу опубликовано большое число работ [7,11,19,20,23,30,31,35–38,40].

Помимо этого, теперь можно непосредственно без специальной подготовки проб анализировать непроводящие вещества (стекла, керамику [14, 24], руды и шлаки [27,41,28], пластмассу [10] и т. д.) тем же способом, каким до сих пор анализировались только однородные металлы. Однако следует все же указать на некоторые особенности анализа непроводящих веществ. Для анализа прозрачных материалов обычно необходим лазерный источник повышенной мощности. Кроме того, следует работать с лазерами с регулируемой добротностью и большей мощностью накачки, чем при анализе сильно поглощающих веществ. Тогда удается получать и спектры стекол без дополнительного возбуждения спектра искрой. При анализе

пластмасс возникают затруднения, аналогичные, но значительно более серьезные, чем при анализе легкоплавких металлов. Большая часть вещества, вырванного из пробы лазерным импульсом, состоит в этом случае из маленьких капелек и твердых частиц. Образуется очень мало атомного газа, и первичный спектр непригоден для проведения анализа. Следовательно, прежде чем возбуждать спектр вспомогательной искрой, необходимо обеспечить поступление в искровой промежуток достаточного количества пара.

7. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Сильное самопоглощение спектральных линий при некоторых режимах работы лазера позволяет сделать заключение, что газовое облако содержит много невозбужденных атомов. Это наводит на мысль определять состав пробы не только по эмиссионным спектрам, но и методом атомной абсорбции. Однако вследствие малой продолжительности жизни газового облака здесь нужно применять более сложное оборудование, чем для обычного атомно-абсорбционного анализа. Приходится иметь дело со спектроскопией высокого временнóго разрешения. Облако газа — разреженное, поэтому через него нужно многократно пропускать абсорбируемый свет. В качестве первичного источника излучения до сих пор применялись ксеноновые импульсные лампы [25a], поэтому для выделения узкой спектральной полосы требуется спектральный аппарат высокого разрешения. Граница обнаружения элементов при анализе тугоплавких проб весьма низкая; дальнейшему распространению этого метода препятствуют принципиальные недостатки абсорбционных методов: малый интервал определяемых концентраций, который ограничивает возможности применения метода при анализе твердых веществ, о составе которых заранее ничего не известно. Недавно был описан интересный вариант [21] метода, в котором источником первичного излучения служил раскаленный кратер, а величина поглощения определялась по ширине линий. Вероятно, на этом пути будут получены новые результаты.

8. ОСОБЫЕ МЕТОДЫ

Ядовитые, радиоактивные, агрессивные и т. п. вещества, которые необходимо держать в замкнутых сосудах, можно анализировать непосредственно в этих же сосудах, если имеется окошко для входа лазерного излучения и окошко для выхода излучения спектра паров пробы [6]. Подобные камеры могут быть, естественно, использованы и для других анализов, в иных атмосферах вместо воздушной при нормальном давлении. Сообщалось также об опытах анализа жидких металлов непосредственно в плавках [42]. Необходимы были бы исследования возможности спектрального анализа в вакуумной ультрафиолетовой области спектра, например для определения P, S, C и многих других элементов.

9. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЛАЗЕРНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Промышленность выпускает для лазерного спектрального анализа комплектную аппаратуру, например Laser-Microprobe фирмы «Jarrell Ash.» (США), Laser-Mikrospektralanalisator LMA фирмы «Jenoptik» (Иена, ГДР).

В Советском Союзе ЛОМО в Ленинграде выпускает прибор МСЛ-2. Все эти приборы первоначально — это следует также из их описания

и обозначения — были предназначены для локального анализа с дополнительным искровым возбуждением спектра и не имеют никаких автоматических приспособлений для сканирования и перемещения пробы для рутинных макроанализов с повышенной точностью. Для проведения локальных анализов с очень большим разрешением по объему пробы или для точных макроанализов нужно будет, смотря по обстоятельствам, изменять или дополнять аппаратуру, а также переходить к специальным конструкциям.

Большое число лазерных приборов, которые первоначально были разработаны для других целей, можно легко приспособить для лазерного спектрального анализа. Особенно пригодны приборы для обработки материалов лазером, например прибор UBL5001 фирмы «Siemens» или лазерный микроскоп MLM фирмы «Zeiss, Oberkochen» и импульсный прибор фирмы «Impulsphysik GmbH» (Гамбург).

10. ПЕРСПЕКТИВЫ

Первые годы лазерного спектрального анализа принесли много разочарований, вызванных тем, что рекомендовались спектральные приборы, не приспособленные технически для этой цели. В случае локального, спектрального анализа следует выбирать спектральные аппараты с возможно большей светосилой, поскольку, как правило, по условиям данной задачи количество пробы ограничено и потому излучается мало света. Напротив, в режимах, применяемых для макроанализов, обычно бывает достаточно света. Необходимо обратить особое внимание на правильное освещение спектрального аппарата с тем, чтобы его входное отверстие было целиком заполнено светом. Обычные системы освещения часто для этого непригодны.

Спектры регистрируют чаще всего фотографическим способом. При выполнении локальных анализов это всегда целесообразно. Здесь обычно имеется лишь одна-единственная проба, которая будет уничтожена в процессе анализа. Поэтому нужно накопить максимально возможное количество информации с тем, чтобы ею можно было воспользоваться затем и для других целей, а не только для решения первоначально поставленной задачи, например для определения других элементов в пробе. В этом случае фотографический снимок незаменим. При локальном анализе следует применять очень чувствительную фотографическую эмульсию, так как излучение, как правило, будет слабым. Если же интересы исследования ограничены макроанализом, который можно как угодно часто повторять, или если определению подлежат лишь несколько элементов, то фотоэлектрическая регистрация имеет много преимуществ. Она точнее и быстрее фотографической. Следует, конечно, надлежащей программой переключений ограничить значение темнового тока до необходимого минимума (свечение паров пробы длится лишь короткое время). При макроанализах с большой серией импульсов измерения можно, напротив, проводить без особых мер предосторожностей; нужно только, чтобы фотоумножители всегда были включены на время, ненамного превышающее время импульса лазера. Во многих случаях результаты, полученные с лазерными источниками света, лучше, чем дают обычные спектральные анализы. Кроме того, они открывают многочисленные новые возможности применения спектрального анализа. Показать это и было целью настоящего сообщения.

Приведенные ниже работы должны служить в качестве примеров применения лазеров в оптическом спектральном анализе.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Brech, L. Gross, Appl. Spectr. **16**, 59 (1962).
2. V. A. Brophy, A. Lempicki, H. Semeison, IEEE J. Quantum Electron. **QE-4**, 849 (1968).
3. F. Brech, Jarrell-Ash Comp.
4. E. S. Beatrice, J. Harding-Barlow, D. Glick, Appl. Spectr. **23**, 257 (1968).
5. F. Brech, Anal. Instr. **6**, 215 (1968).
6. H. N. Barton, Appl. Spectr. **23** (5), 519 (1969).
7. E. Cerrai, R. Trucco, Energia nucl. **15**, 581 (1968).
8. J. Debras-Guedon, N. Liodec, Compt. rend. **257**, 3336 (1963).
9. A. Felske, W.-D. Hagenah, K. Laqua, Zs. analyt. Chem. **216**, 50 (1966).
10. A. Felske, W.-D. Hagenah, K. Laqua, XV Colloqium Spectropicum Internationale (Madrid, 26—30 Mayo 1969). Proceedings, v. 4, Madrid, 1969, p. 379.
11. A. Felske, Dissertation (Münster, 1969).
12. J. E. Geusic, H. M. Mascos, L. G. van Mibert, Appl. Phys. Lett. **4**, 182 (1964).
13. D. Glick, J. Histochem.—Cystochem. **14** (11), 862 (1966).
14. C. R. Giuliano, Appl. Phys. Lett. 5, 137 (1964).
15. H. U. Mode, W.-D. Hagenah, K. Laqua, см. [10], p. 383.
16. W.-D. Hagenah, H. Clocke, K. Laqua, Proc. 14th Colloqium Spectropicum Internationale (Debrecen, Hungary, 7—12 August 1967), v. 2, pt. C3, Debrecen, 1967, p. 633.
17. A. W. Karjakin, M. W. Achmanowa, W. A. Kaigorodow, 2. Internationale Symposium Reinstoffe in Wissenschaft und Technik (Reinstoffanalytik), Tl. 2, Akademie-Verlag, Brl., 1966, S. 161.
18. H. Klocke, Spectrochim. Acta **B24**, 263 (1969).
19. G. A. Klotzbaugh et al., Def. Doc. Centr. AD-622 102.
20. В. И. Касаткин, К. И. Таганов, Ж. прикл. спектр. **8**, 223 (1968).
21. А. В. Карякин, М. В. Ахманова, В. А. Кайгородов, Ж. аналит. хим. **23**, 1610 (1968).
22. J. Lech et al., IEEE J. **QE-4**, 842 (1968).
23. Г. С. Лазеева и др., Вестн. Ленингр. ун-та **4**, 63 (1967).
24. K. A. Lincoln, U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform. 1968, AD-669453.
25. T. H. Maiman, Nature **187**, 493 (1960).
25a. V. G. Massotti et al., Spectrochim. Acta **B23**, 197 (1967).
26. L. Moenke-Blankenburg, H. Moenke, Glas-Instr.-Techn. **10**, 85 (1966).
27. L. Moenke-Blankenburg, Proc. Conference Applied Physico-Chemical Micro Chemical Analysis, v. 3, Budapest, 1966, p. 227.
28. J. A. Maxwell, Canad. Mineralogist 7, 727 (1963).
29. J. P. Minton, Life Sci. **4**, 1681 (1965).
30. P. Nelson, J. de phys. **26**, 476 (1965).
31. S. Namba et al., Rika Gaku Kenkyusho Hokoku **41**, 1 (1964).
32. S. Panzer, Laser angew. Strahlentechn. **1** (3), 23 (1969).
33. N. A. Peppers et al., Analyt. Chem. **40**, 1178 (1968).
34. Н. Г. Преображенский, Ж. прикл. спектр. **5**, 706 (1966).
35. В. В. Пантелеев, А. А. Янковский, Ж. прикл. спектр. **3**, 350 (1965).
36. В. В. Пантелеев, А. А. Янковский, Ж. прикл. спектр. **3**, 96 (1965).
37. E. H. Piepmeier, Thesis (Univ. of Illinois, 1966).
38. В. В. Пантелеев, А. А. Янковский, Ж. прикл. спектр. **8**, 905 (1968).
39. C. Rosan, Appl. Spectr. **19**, 97 (1965).
40. S. D. Rasberry et al., Appl. Optics **6**, 81 (1967).
41. H. Moenke, L. Moenke, Einführung in die Laser-Mikro-Emissionsspektralanalyse, 2. Aufl., Leipzig, 1968.
42. E. F. Runge, R. W. Minck, F. R. Bryan, Spectrochim. Acta **20**, 733 (1964); E. F. Runge, S. Bonfiglio, F. R. Bryan, Spectrochim. Acta **22**, 1678 (1966).
43. A. L. Schawlow, C. H. Townes, Phys. Rev. **112**, 1940 (1958).
44. R. Trucco, Energia nucl. **15**, 227 (1968).
45. A. B. Whitehead, H. H. Heady, Appl. Spectr. **22**, 7 (1968).