

**Эмиссионный
микроспектральный
анализ
с лазерным отбором
пробы**

Области применения

- Определение химического состава кристаллов
- Определение состава микровключений в прозрачных и полупрозрачных кристаллах
- Изучение внутренней неоднородности состава

Теоретические основы метода

явления

```
graph TD; A[явления] --> B[Испарение тонкофокусированным лазерным пучком света анализируемого материала (отбор микропробы)]; A --> C[Получение оптического эмиссионного спектра испускания при электрическом довозбуждении испаренной плазмы вещества];
```

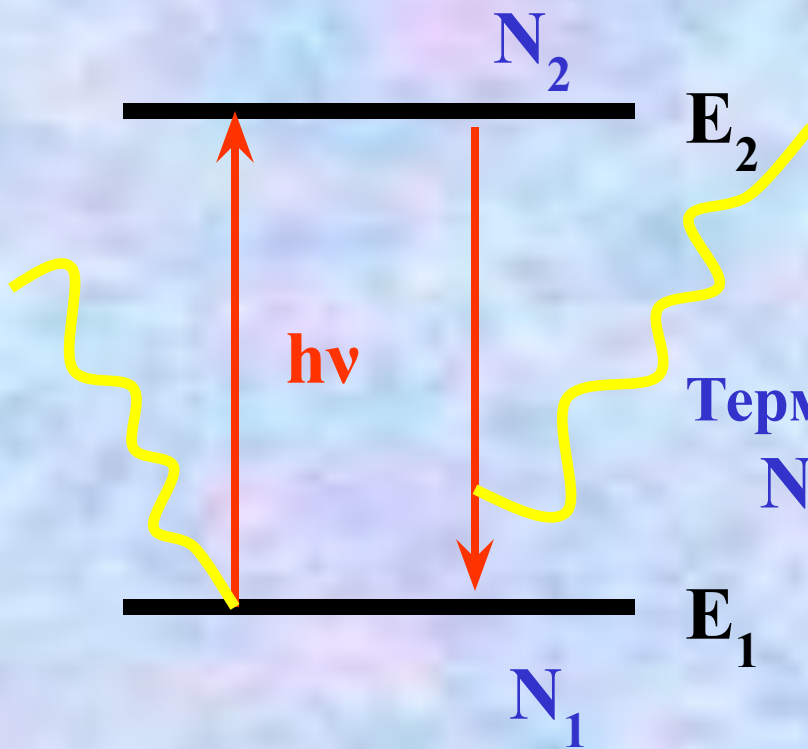
Испарение тонкофокусированным лазерным пучком света анализируемого материала (отбор микропробы)

Получение оптического эмиссионного спектра испускания при электрическом довозбуждении испаренной плазмы вещества

Характеристики лазерного излучения

- Высокая направленность
- Монохроматичность
- Когерентность
- Высокая концентрация энергии

Схема возникновения лазерного излучения



$$h\nu = E_2 - E_1$$

h – постоянная Планка
 $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с

Термодинамическое равновесие:

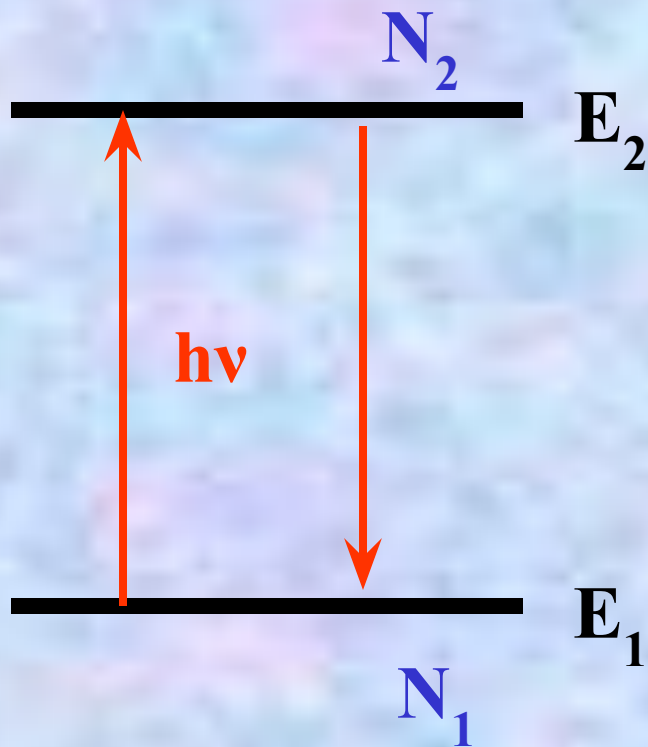
$$N_1 > N_2, \alpha > 0$$

N – заселенность уровня

(число атомов с соответствующей энергией)

- α – коэффициент поглощения
- излучения $h\nu$

Схема возникновения лазерного излучения



$$h\nu = E_2 - E_1$$

h – постоянная Планка
 $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с

Неравновесные условия:
 $N_2 > N_1$
(инверсная заселенность)

$$\alpha < 0$$

(усиление излучения)

Классификация лазеров

**по типу активной
(рабочей) среды**

Твердотельные

Газовые

Жидкостные

по способу накачки

Оптические

Полупроводниковые

Парамагнитные

**по количеству
уровней**

Двухуровневые

Трехуровневые

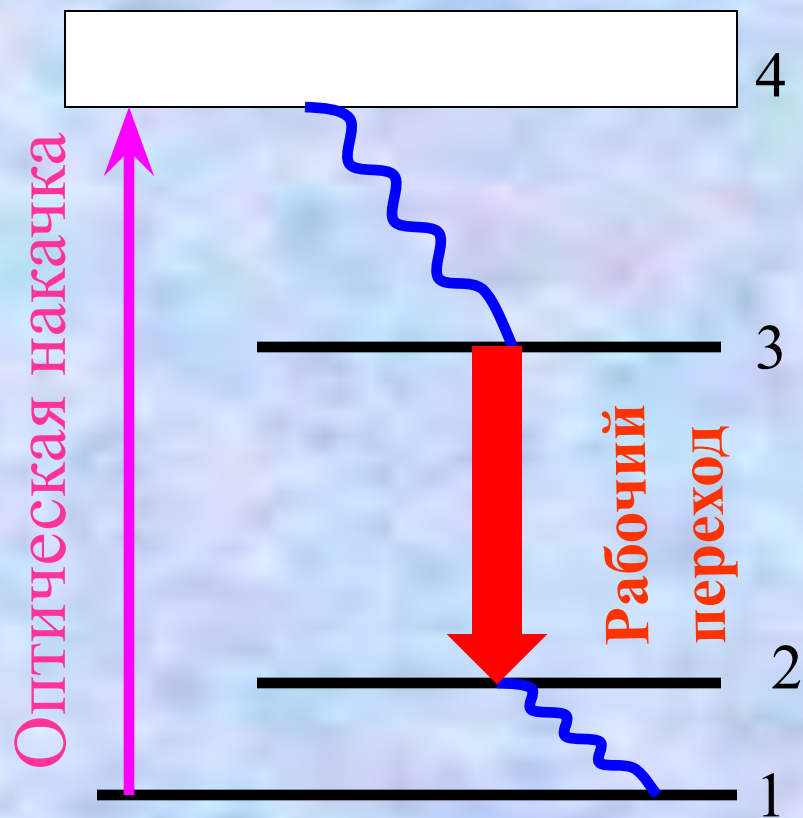
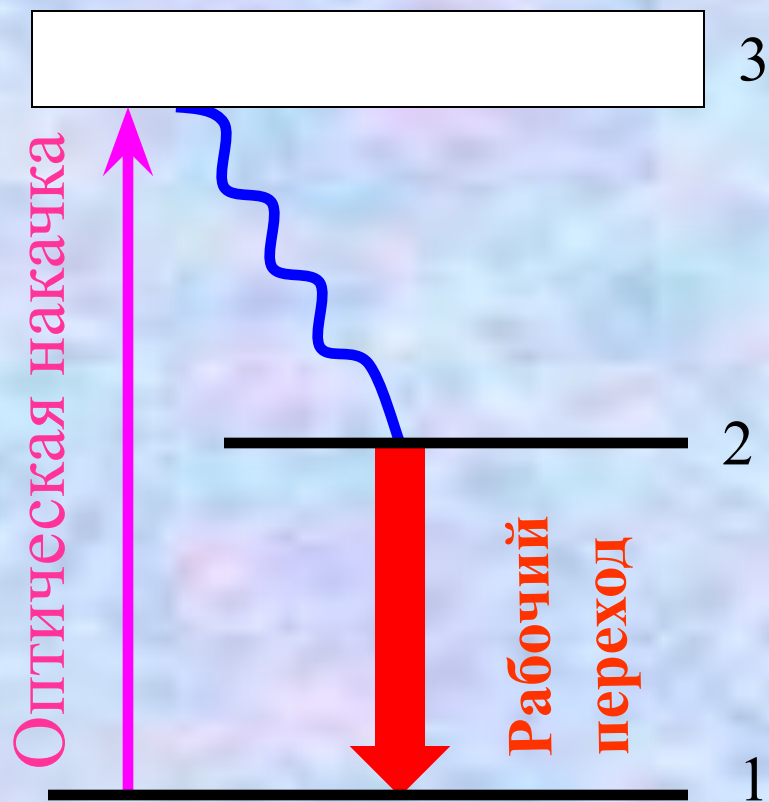
Четырехуровневые

по характеру излучения

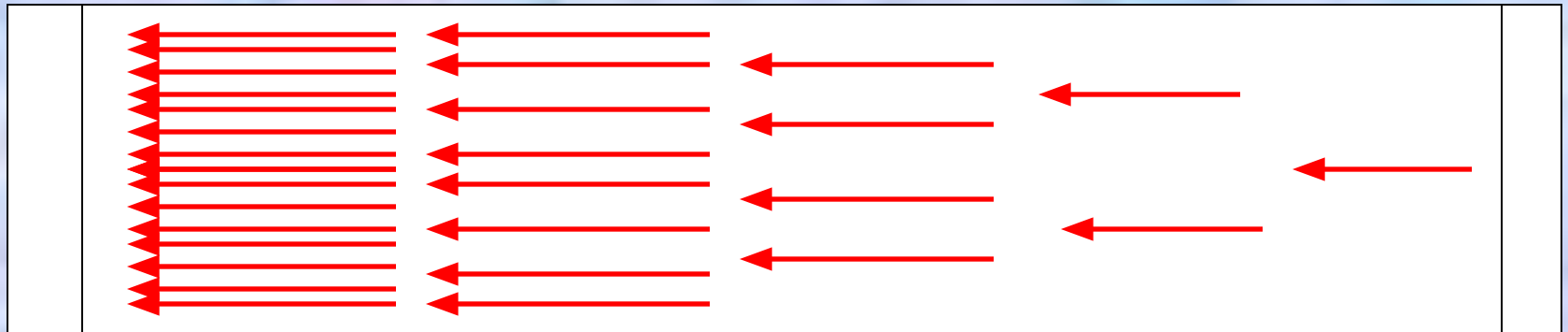
Импульсные

Непрерывные

Схемы уровней



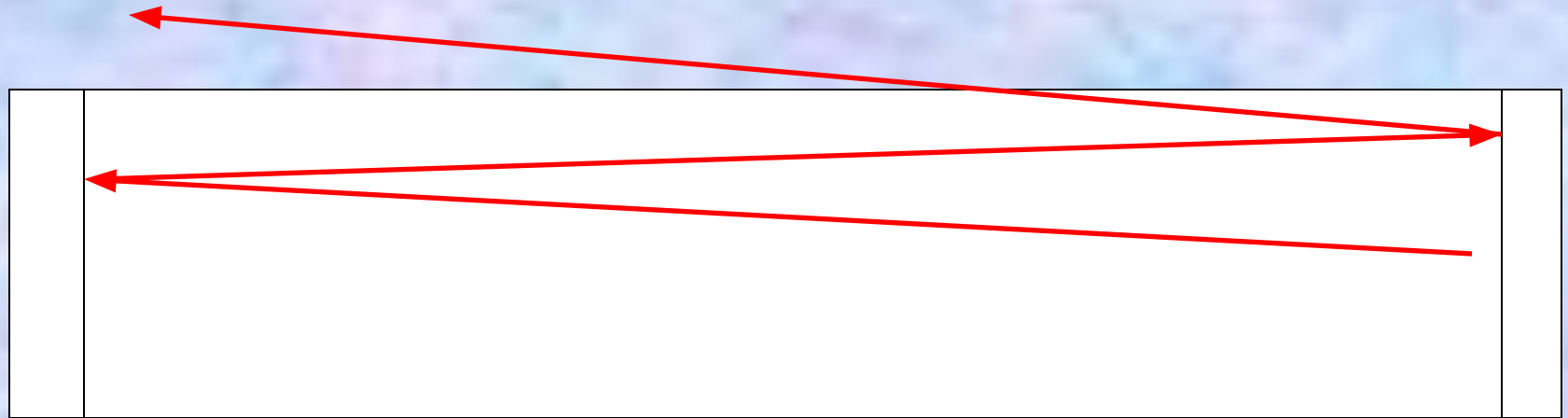
Резонаторы



Полупрозрачное
зеркало

Зеркало

Резонаторы



Полупрозрачное
зеркало

Зеркало

Интенсивность излучения и соотношение во времени между импульсами

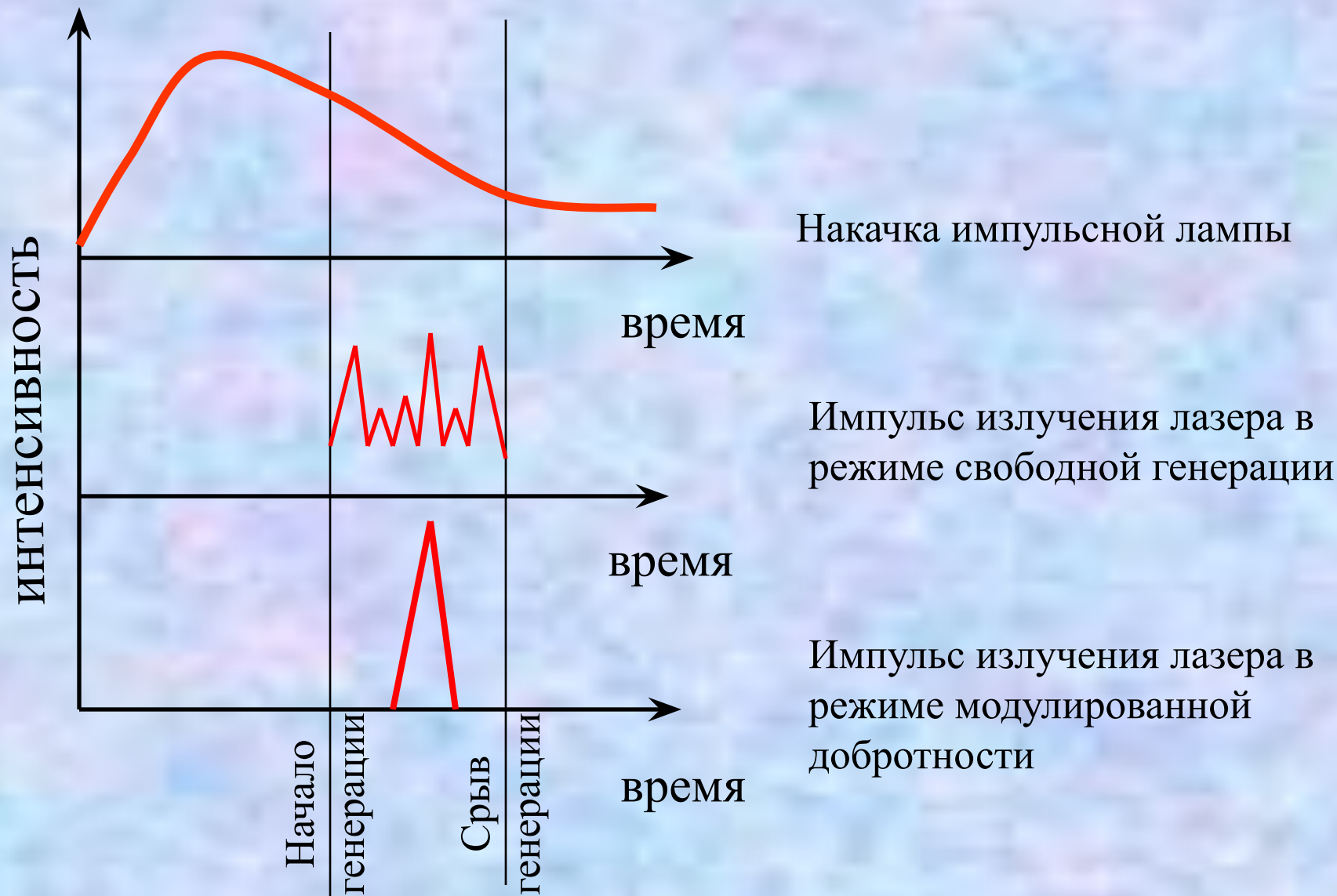
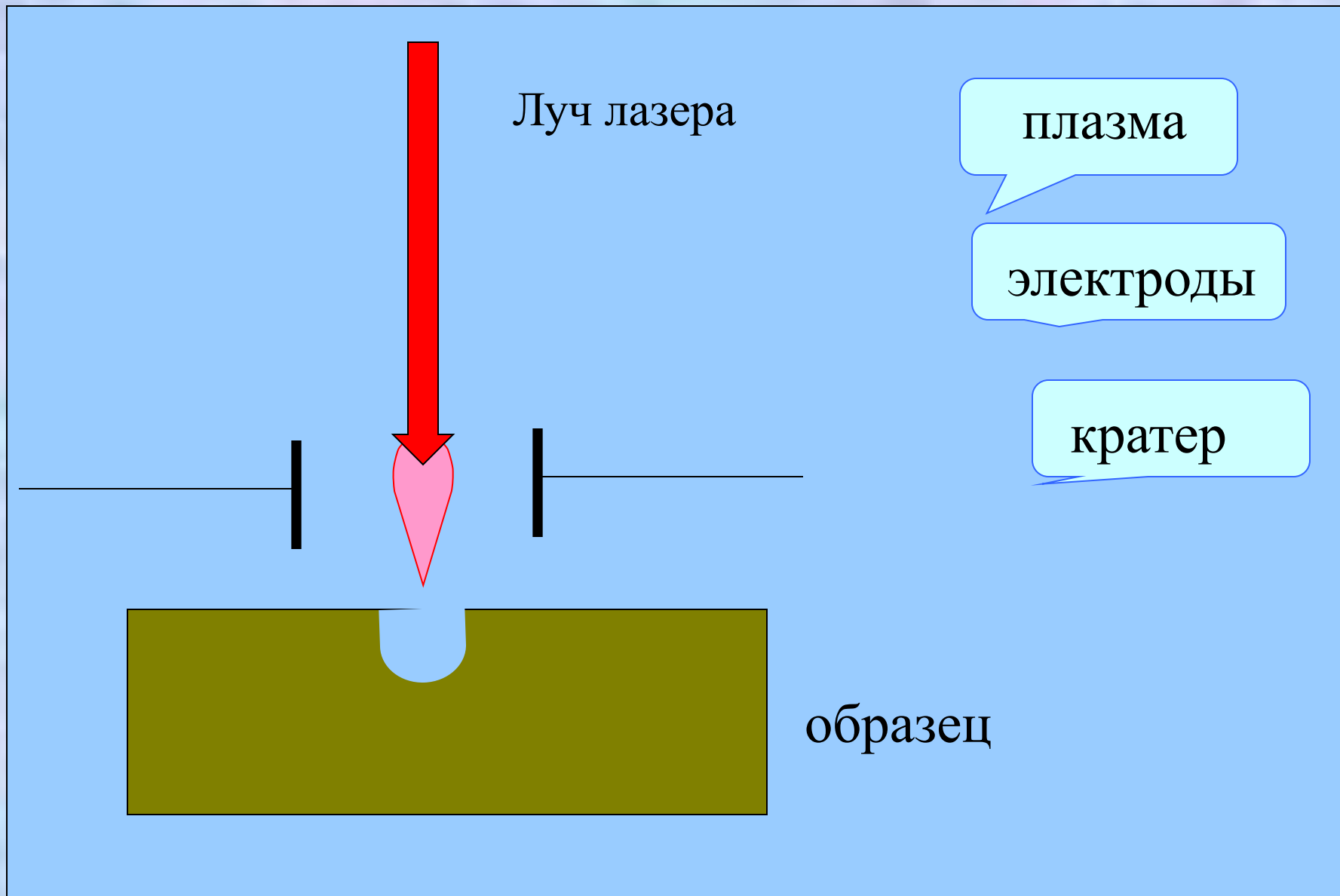


Схема метода



Плазма

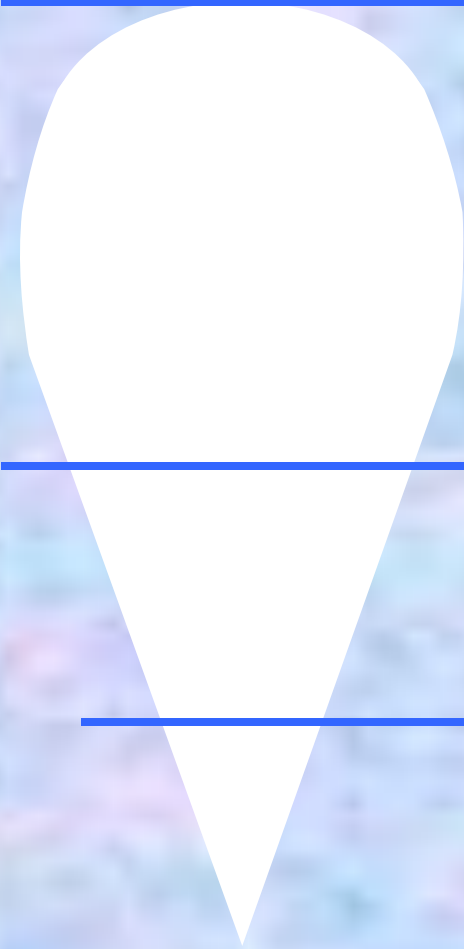
Неионизированные атомы

Однократно ионизированные
атомы

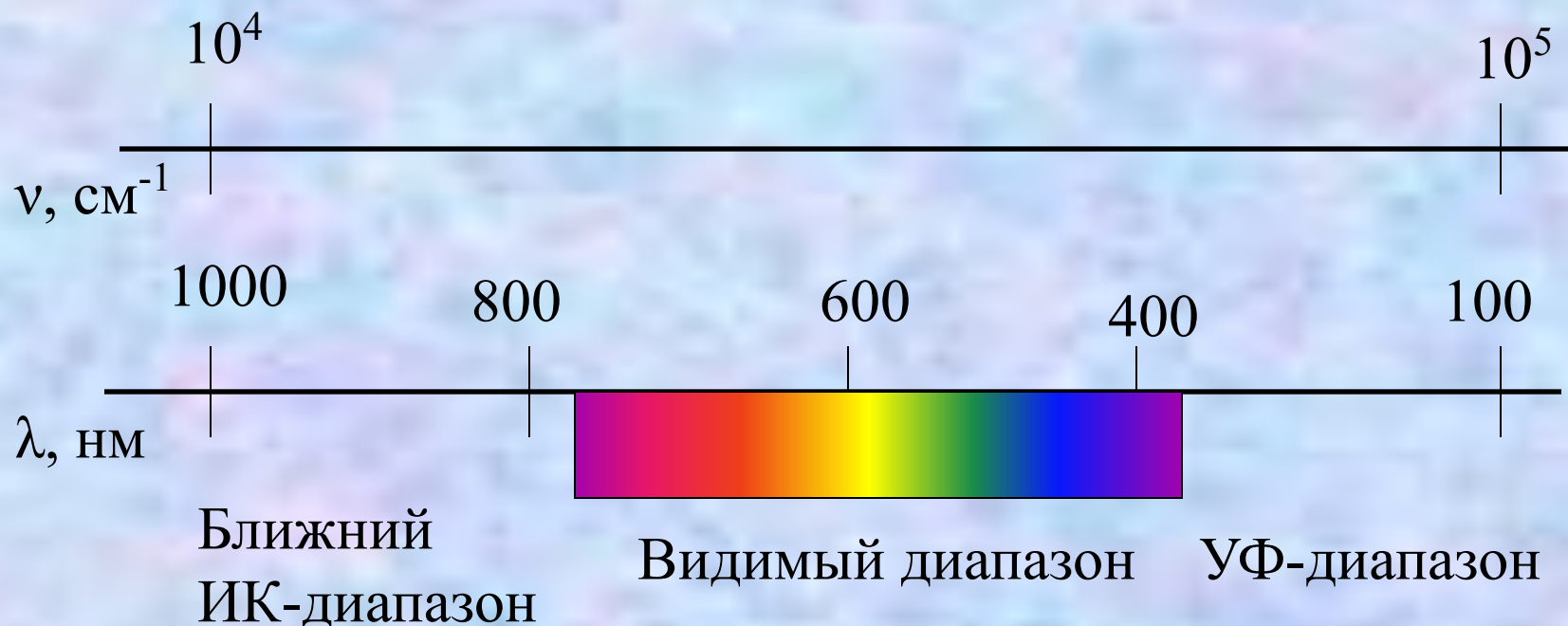
Двукратно ионизированные
атомы

Трех-четырёхкратно
ионизированные атомы

поверхность



Рабочая область спектра электромагнитных колебаний



Качественный эмиссионный спектральный анализ

Химический элемент в результате нагревания испускает лучи строго определенных длин волн, составляющих его спектр. По составу спектра можно определить наличие химического элемента

Спектральные линии нейтральных атомов называют дугowymi, а ионизированных – искровыми.

Количественный эмиссионный спектральный анализ

$$I = A_{2-1} \cdot N_{2-1} \cdot (E_2 - E_1)$$

I – интенсивность спектральной линии,

N_{2-1} – число переходов электронов в системе атомов, соответствующих данной спектральной линии,

A_{2-1} – вероятность перехода,

$E_2 - E_1$ – энергия кванта

A_{2-1} и $(E_2 - E_1)$ - константы для данной спектральной линии

Количественный эмиссионный спектральный анализ

Закон Ломакина-Шейбе

$$I = a C^b \quad \text{или} \quad \lg I = b \cdot \lg C + \lg a$$

I – интенсивность спектральной линии,

C – концентрация химического элемента,

a и **b** – постоянные величины, зависящие от
аналитической линии и свойств источника
света

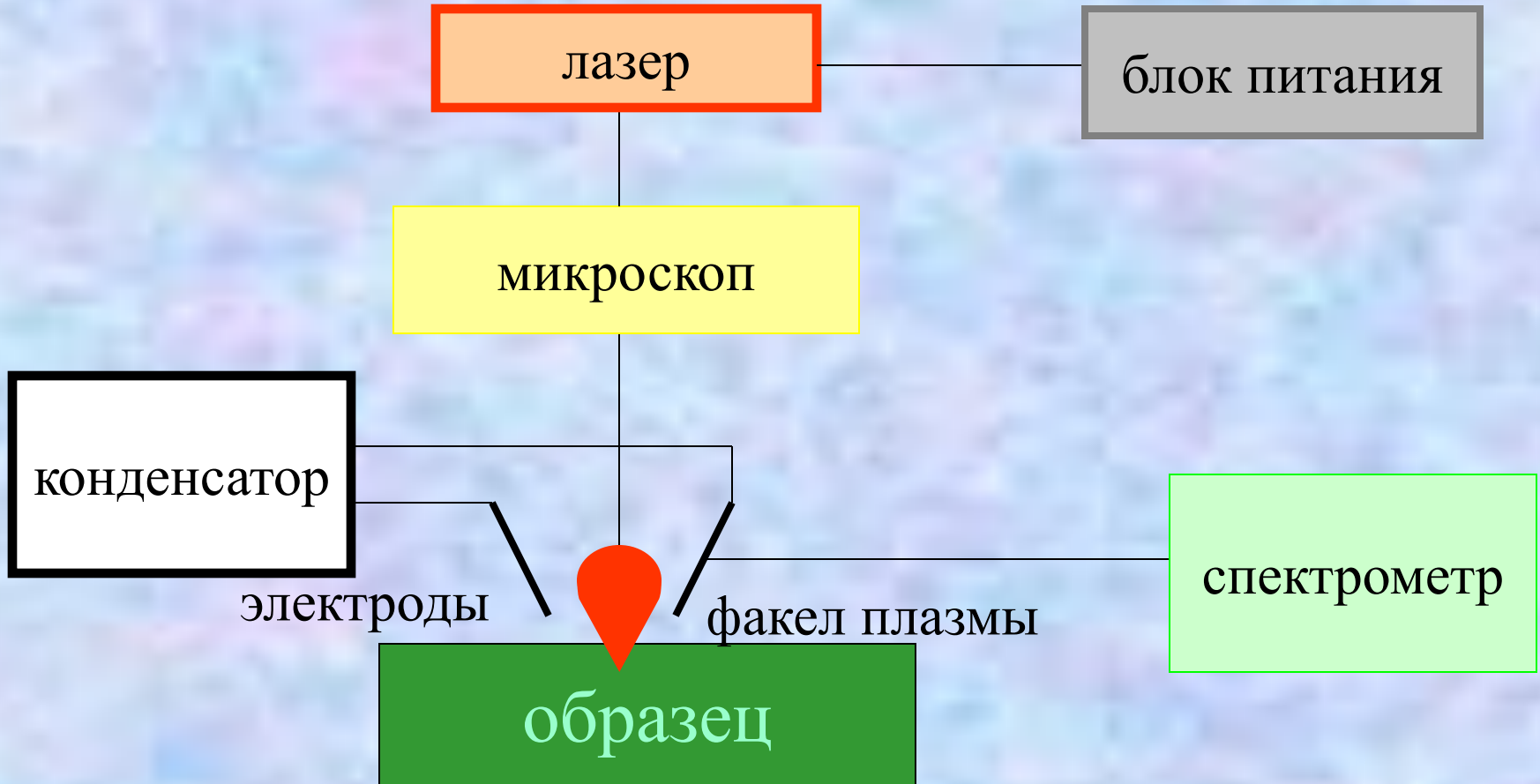
«Последние» линии

С уменьшением концентрации химического элемента в пробе уменьшается не только интенсивность спектральных линий этого элемента, но и их общее количество. Те линии, которые исчезают последними из спектра пробы, называются последними линиями.

«Последние» линии чаще всего используют для проведения количественного анализа.

Последние дуговые линии – U_1
Последние искровые линии – V_1

Схема лазерного микроанализатора



Лазерный микроскоп

Применение:

1. Наблюдение за объектом исследования до и после анализа
2. Направление и фокусировка лазерного луча

Особенности конструкции:

1. Линзы из особо прочных стекол
2. Оптическая схема, обеспечивающая минимум потерь на поглощение и отражение лазерного излучения
3. Защита фронтальной линзы объектива от паров исследуемого образца

Спектрометры

```
graph TD; A[Спектрометры] --> B[призмённые]; A --> C[с дифракционной решёткой];
```

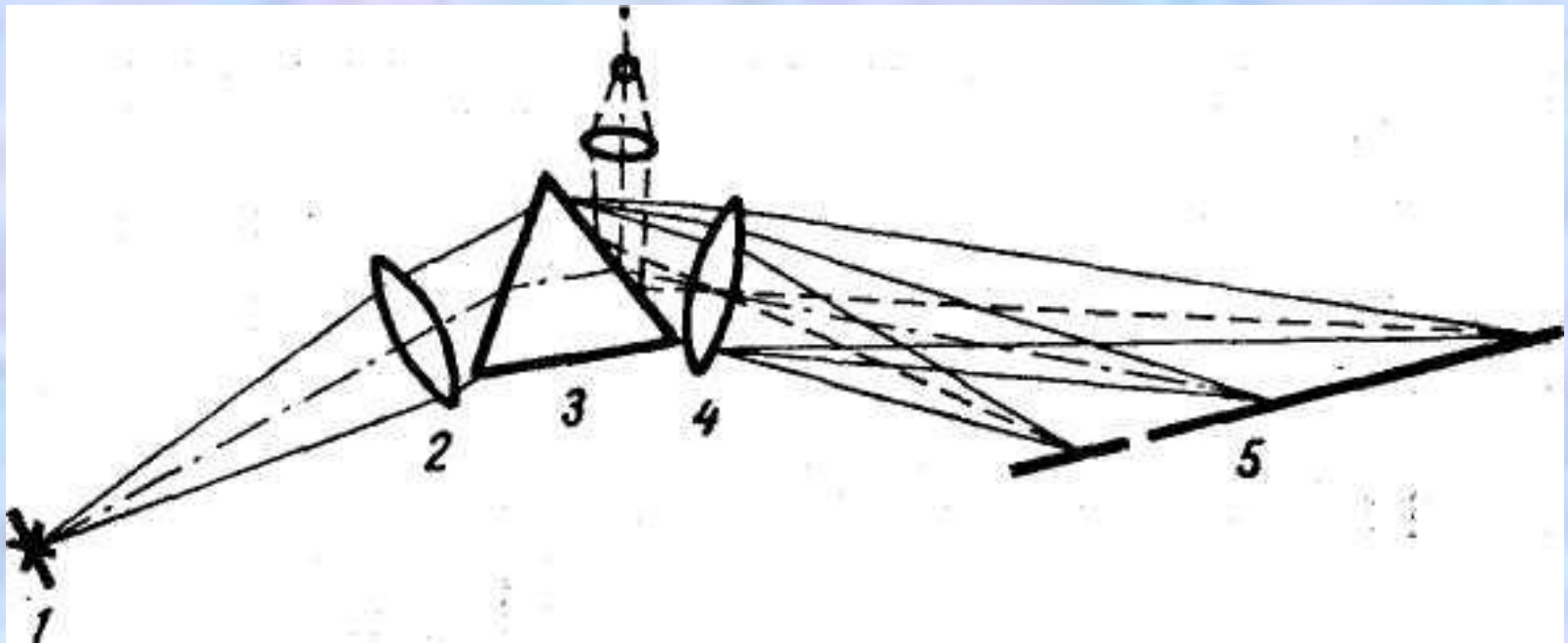
призмённые

Разложение в спектр осуществляется с помощью кварцевой призмы

с дифракционной решёткой

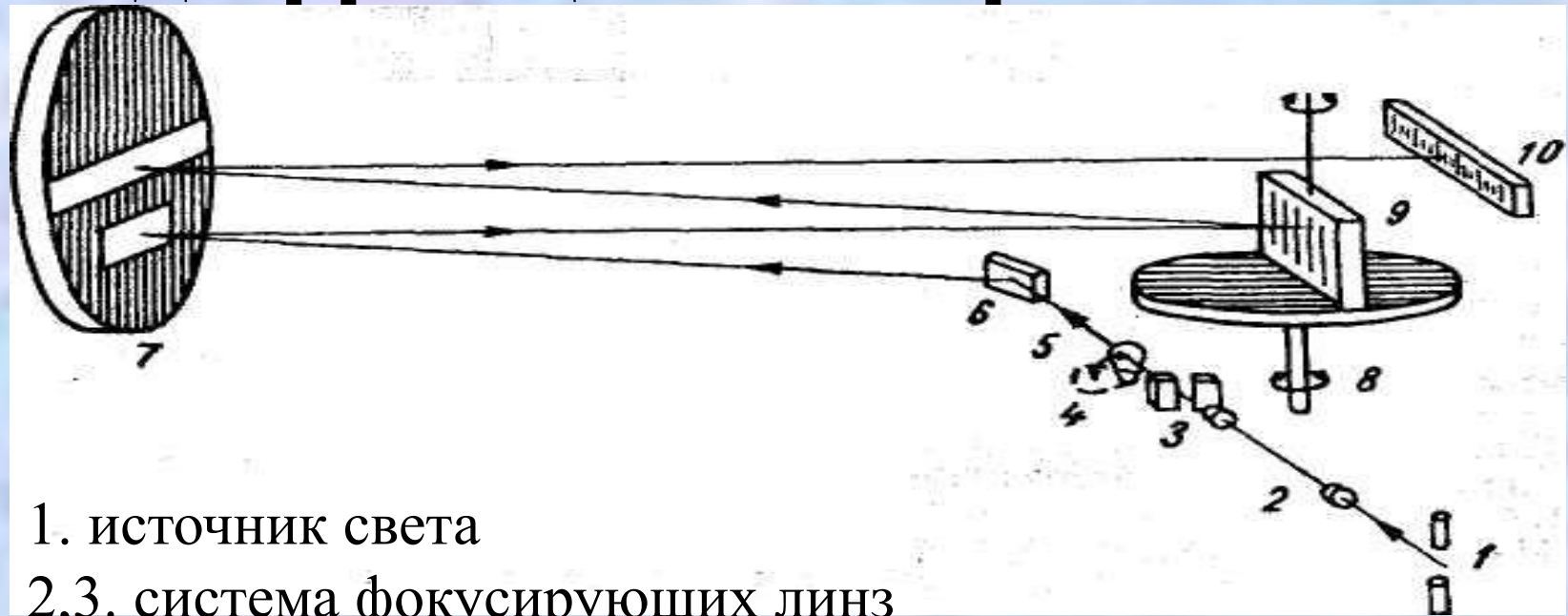
Разложение в спектр осуществляется с помощью дифракционной решетки (слой алюминия на стеклянной пластинке с большим числом параллельных штрихов)

Схема хода лучей в призмменном спектрометре



1. источник света
2. коллиматорная линза
3. 60-градусная кварцевая призма Корню
4. камерная линза
5. фотоприемник

Схема хода лучей в спектрометре с плоской дифракционной решеткой



1. источник света

2,3. система фокусирующих линз

4. входная щель

5. диафрагма

6. поворотное зеркало

7. сферическое вогнутое зеркало

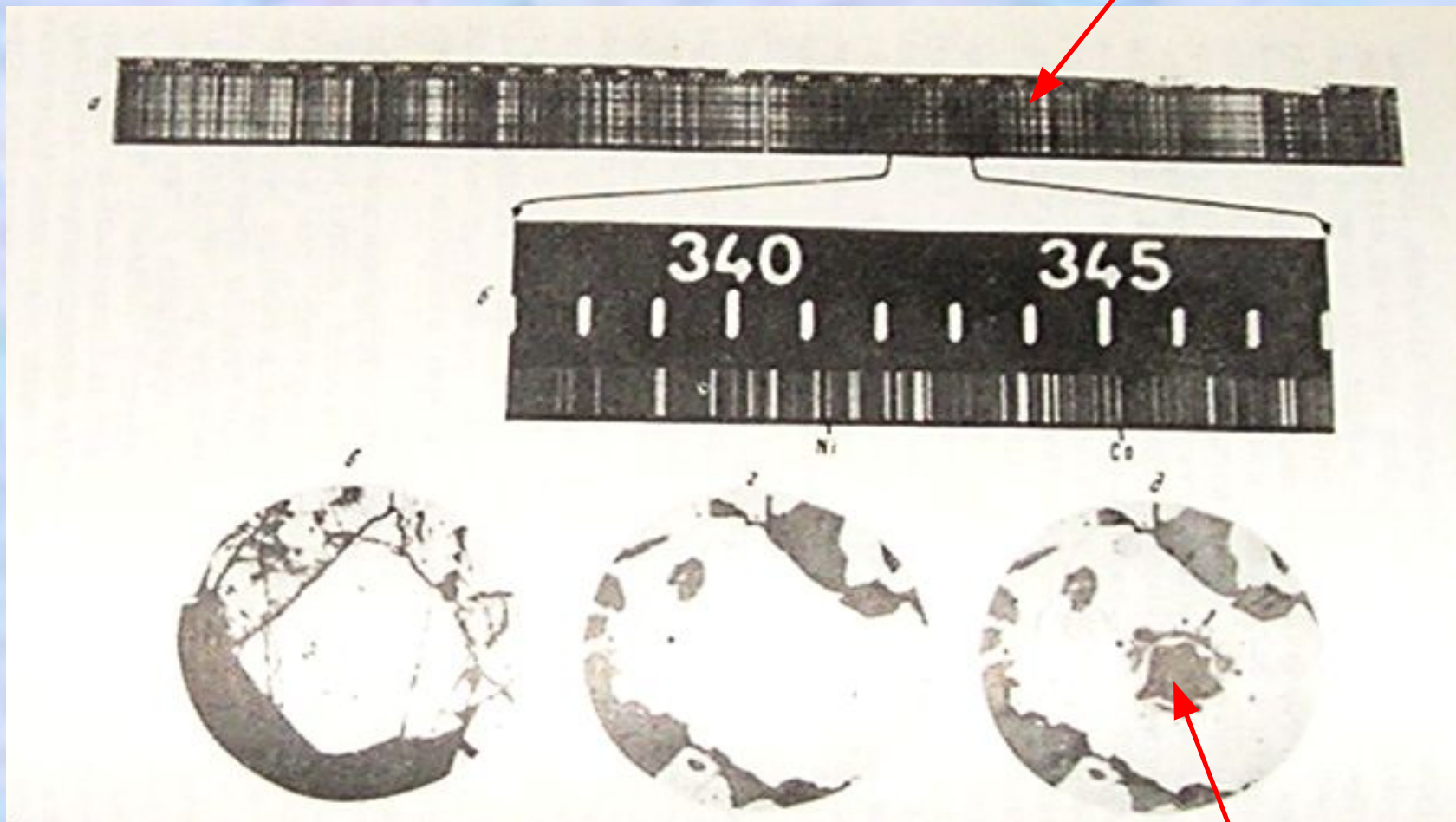
8. поворотный столик

9. дифракционная решетка

10. фотоприемник

Пример изображения

фотопластинка



«кратер» от лазерного луча

Марки лазерных микроанализаторов

LMA-1, LMA-10 (Германия)

Jarrel Ash Mark-II (США)

UV 120L (Франция)

МСЛ-2 (Россия)

Основные характеристики микроанализатора (на примере LMA-1)

Лазер

Энергия накачки - 1000 Дж. Источник – импульсная ксеноновая лампа

Энергия импульса – 0,5-3 Дж (в режиме свободной генерации)

Резонатор:

стержень из неодимового стекла, $\lambda=1,06$ мкм

или

рубиновый стержень, $\lambda=0,69$ мкм

Основные характеристики микроанализатора (на примере LMA-1)

Микроскоп

Максимальные размеры образца – $10 \times 10 \times 7,5$ см

Наблюдение в проходящем или отраженном свете

Оптическое увеличение $\times 32$, $\times 50$, $\times 128$, $\times 200$, $\times 320$, $\times 500$

Фокусировка лазерного излучения в пятно с диаметром от
0,01 до 0,25 мм.

Система электрического довозбуждения

Угольные электроды, постоянное напряжение 1-5 кВ

Расстояние до образца – 1-2 мм

Искровой промежуток – 1-3 мм

Основные характеристики микроанализатора (на примере LMA-1)

Спектрометры

Кварцевый призмный (Q-24)

Охватываемая область спектра: 200 – 580 нм

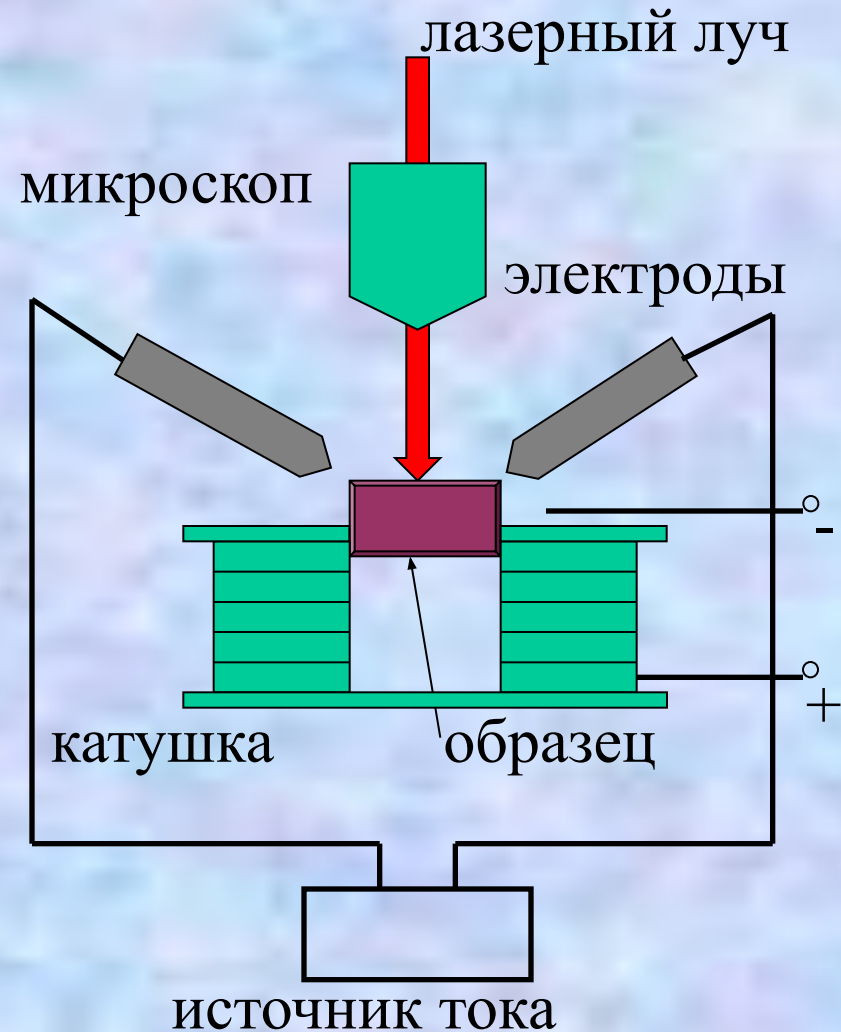
или

С плоской дифракционной решеткой (PGS-2)

Охватываемая область спектра: 200 – 2800 нм

Модификация метода

1. Проведение анализа в атмосфере аргона
2. Фокусирование облака плазмы внешним магнитным полем
3. Раздельное проведение отбора пробы и ее последующий спектральный анализ
4. Размещение искрового промежутка за объектом исследования



Достоинства метода

- Высокая чувствительность (10^{-3} – 10^{-4} вес.%)
- Возможность проводить анализ на непрозрачных образцах
- Возможность одновременного определения большого числа химических элементов
- Отсутствие сложной пробоподготовки

Недостатки метода

- Сложность подбора эталонов для количественных определений
- Большое количество линий в спектре
- Разрушение поверхности образца в ходе анализа
- Снижение чувствительности метода для прозрачных и тугоплавких образцов

Сравнение методов микроанализа

Эмиссионный микроспектральный анализ с лазерным отбором пробы

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ

- Более высокая чувствительность
- Определение легких элементов (Li, Be, B, C)
- Отсутствие необходимости предварительного напыления на образец
- Меньшая сложность и стоимость аппаратуры

- Более высокая локальность
- Больше количество определяемых элементов
- Более простые спектры
- Сохранность образца