

О Б З О Р

**литературных материалов по оптическим методам
определения химического состава и концентраций
компонентов в газовых средах.**

Исполнитель:

д.т.н., профессор

Р.Е.Ровинский

МОСКВА, 1995

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<u>стр.</u>
1. Введение	5
2. Абсорбционная спектроскопия газовых сред	5
3. Метод внутриврезонаторного поглощения	11
4. Флуоресцентный спектральный анализ	12
5. Лазерно-ионизационная спектроскопия	17
6. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния	18
7. Лазерная фотоакустическая спектроскопия	21
8. Лазерный контроль воздушной среды	22
9. Заключение	27
10. Литература	28

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптические методы спектрального химического анализа опираются на существующие индивидуальные особенности атомов и молекул, проявляющиеся при излучении и поглощении ими электромагнитных волн оптического диапазона. В таких процессах возникают линии излучения или поглощения, присущие только данному химическому веществу, и их наличие однозначно указывает на присутствие данного вещества среди других элементов среды. При определенных условиях по интенсивности регистрируемых линий удается определить количество излучающих (поглощающих) частиц данного элемента.

В середине XIX века Кирхгоф и Бунзен ввели в практику химического анализа метод *эмиссионной спектроскопии*, самый эффективный способ бесконтактного анализа химического состава нагретых излучающих объектов. Внедренный в астрономию, этот метод позволил установить химический состав далеких звездных атмосфер и других светящихся космических объектов. В земной практике эмиссионная спектроскопия широко и успешно применяется при проведении химического анализа твердых, жидких и газообразных веществ, пробы которых предварительно нагреваются до температур, при которых появляется их свечение.

В 1955 году работа Уолша положила начало внедрения другого оптического метода химического анализа – качественного и количественного определения элементов, содержащихся в парах и газах по линиям поглощения в них излучения зондирующего источника света. Этот метод получил название *абсорбционного спектрального анализа*. К настоящему времени он является одним из самых распространенных. Различают атомно-абсорбционный и молекулярно-абсорбционный анализ.

Примерно с 1965 года благодаря усилиям Вайнфорднера и сотрудников началось внедрение в практику метода *флуоресцентного спектрального анализа*, имеющего преимущество перед первыми двумя в случаях, когда необходимо обеспечить низкие пределы обнаружения элементов. Три названные метода составляют сегодня основную базу оптических способов определения химического состава различных сред. Среди менее употребительных методов можно назвать *многофотонную ионизацию, спектроскопию антистоксова комбинационного рассеяния и лазерную фотоакустическую спектроскопию*.

Цель данного обзора – рассмотреть литературные источники, относящиеся к принципам применения и результатам использования оптических методов количественного определения содержания нежелательных примесей элементов и соединений в газовых средах, проводимых как локально, так и дистанционно. Актуальность применения таких оптических методов определяется прежде всего необходимостью контроля за экологическим состоянием атмосферы и за чистотой отдельных газов и веществ, находящихся в парообразном состоянии. Классические методы химического анализа в этих случаях по эффективности уступают оптическим. Поскольку объекты контроля как правило не являются самосветящимися, к ним неприменим метод эмиссионной спектроскопии, и он в данном обзоре не рассматривается.

2. АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГАЗОВЫХ СРЕД.

Атомная и молекулярная абсорбционная спектроскопия основываются на одних и тех же принципах, но имеют отличные теоретические обоснования и разные методические и аппаратные особенности. В целом это аналитический метод определения содержания химических элементов в пробе, основанный на избирательном поглощении света свободными атомами (молекулами). Принципы абсорбционного анализа и практика его применения изложены в многочисленных монографиях и статьях, среди которых ограничусь ссылками на следующие [2.1 – 2.8]. Метод быстро развивался и к настоящему времени накоплен огром-

ный банк библиографических данных о его применениях за последние четыре десятилетия. Крупнейшие фирмы, производящие спектральные приборы, разрабатывают, изготавливают и совершенствуют качественную аппаратуру для проведения спектрального абсорбционного анализа.

Уточним терминологию, применяемую в спектрохимических анализах [2.9]. Предел обнаружения – наименьшее количество элемента, которое может быть определено данным методом. Различают абсолютный предел обнаружения – наименьшее количество определяемого элемента, выражаемое в единицах массы, и относительный предел обнаружения – наименьшая обнаруживаемая концентрация, выражаемая в процентах, а иногда в г/л или в г/т. В зарубежных источниках встречаются единицы ppm (part per million = 10^{-4} %) и ppb (part per billion = 10^{-7} %). Детективность (detectivity) – величина, обратная пределу обнаружения и выражающая способность аналитического метода обнаруживать слабые следы вещества. Предел обнаружения связывают со статистической величиной, определяемой погрешностью измерения, которая характеризует точность анализа. Абсолютная точность – разность между измеренным $C_{изм}$ и истинным $C_{ист}$ значениями содержания C : $(C_{ист} - C_{изм})$. Относительная погрешность есть отношение

$$(C_{ист} - C_{изм})/C_{ист}$$

Предполагается, что

$$C_{ист} = \sum C_i/n = C$$

где C_i – содержание элемента, найденное при i -м измерении одной и той же пробы, а n – общее число измерений. Если существует неизвестная систематическая погрешность, то случайная погрешность метода σ характеризует не истинную точность, а воспроизводимость метода.

Чувствительность анализа p – изменение полезного сигнала J при изменении содержания: $p = dJ/dC$.

Отношение сигнал/шум – отношение регистрируемого прибором полезного сигнала $J_o = f(C)$ к сигналу шума $J_{ш}$. График же функции полезного сигнала в зависимости от содержания, чаще всего определяемый экспериментально, называют градуировочным графиком. Значение полезного сигнала определяется как среднее из нескольких измерений. Отношение среднеквадратичных значений J_o и $J_{ш}$ равно: $J_o/J_{ш} = C/\sigma_x$, где σ_x – среднеквадратичная ошибка измерений. Если положить $C = 2\sigma_c$, то для доверительной вероятности 0,96 $J_o/J_{ш} = 2$

Метод абсорбционной спектроскопии требует измерения интенсивности луча зондирующего источника света перед его вхождением в исследуемую среду I_o и на выходе из этой среды I . Отношение I/I_o определяется законом Бугера:

$$\ln(I/I_o) = A = \sigma_v N L \quad (2.1)$$

где σ_v – сечение поглощения излучения с частотой ν атомом (молекулой), N – концентрация атомов, L – путь, проходимый лучом в среде. Величину A называют поглощательной способностью или оптической плотностью среды, а величину $a_v = \sigma_v N$ – коэффициентом поглощения на частоте ν .

При измеренном отношении I/I_o и известном сечении σ_v из соотношения (2.1) определяется концентрация атомов поглощающего элемента N . Но на практике задача определения концентрации поглощающего вещества оказывается намного сложнее. Во-первых, сечение поглощения сложным образом зависит от нескольких факторов (температура, плотность среды, характер взаимодействия с атомами других элементов и др.), поэтому его точное значение для конкретных условий чаще всего неизвестно. Во-вторых, линия поглощения не монохроматична, она имеет контур, охватывающий конечный спектральный интервал $\Delta\nu$. Контур характеризуется полушириной спектральной линии – расстоянием между точками, в которых интенсивность линии спадает до половины ее значения в максимуме. Подробно роль контура линии поглощения в процессе возбуждения атомов исследуемой

среды рассматривается, например, в [2.4, 2.10]. В-третьих, сложности возникают из-за неоднородности газовой среды и распределения интенсивности зондирующего излучения по сечению луча.

В зависимости от режима излучения источника света различают два случая [2.5]: 1) для возбуждения атомов используют источник с непрерывным спектром излучения или источник линейчатого излучения с шириной рабочей спектральной линии, превышающей ширину линии поглощения среды; 2) используется источник излучения с эмиссионной линией более узкой, чем линия поглощения среды. В первом случае способ измерения поглощения оказывается малочувствительным. Кроме того, возникают отклонения от закона Бугера, когда на ширине спектрального интервала излучения коэффициент поглощения оказывается непостоянным. По этим причинам применение таких источников зондирования оказывается неэффективным.

Во втором случае закон Бугера не нарушается, но ужесточаются требования к источнику зондирующего излучения. Он должен обеспечивать генерирование очень узких эмиссионных линий на частоте поглощения контура. Таким требованиям удовлетворяют лампы с полым катодом (ЛПК), безэлектродные лампы с индукционным ВЧ возбуждением и лазеры с перестройкой по длинам волн. В России специально для абсорбционной спектроскопии выпускались ЛПК типов ЛСП-1, ЛСП-2 и ЛТ-2. Подробности их устройства и характеристики приводятся в [2.4, 2.9]. Главный недостаток ЛПК – относительно слабая спектральная интенсивность. Для устранения этого недостатка в [2.9] предлагается применить импульсный режим работы с использованием электронной модуляции таких ламп. Тогда пиковые значения тока значительно превышают номинальные значения при работе в непрерывном режиме горения, благодаря чему увеличивается интенсивность излучения в линиях. Помимо этого модуляционный режим работы открывает некоторые новые возможности для самой абсорбционной спектроскопии.

Безэлектродные ВЧ лампы, наполненные различными металлами и балластным инертным газом, при низких давлениях, представляют собой отпаянные кварцевые шарики или цилиндрики, помещаемые в индукторе. Наводимые ВЧ токи (частота от 20 до 200 МГц) испаряют металл и создают в его парах плазму. Благодаря низкому давлению паров, плазма излучает очень узкие линии, интенсивность которых на один-два порядка выше, чем у ЛПК. Промышленность выпускает безэлектродные лампы типа ВСБ-2 с различными металлическими наполнениями. Недостаток ВЧ ламп – меньшая чем у ЛПК надежность и стабильность.

Хотя процесс совершенствования спектральных ламп имеет более длительную историю, чем разработка метода абсорбционной спектроскопии, их усовершенствование продолжается и поныне. Представление об этом дает раздел “Приборы и оборудование” в двухгодичных обзорах текущей литературы, публикуемых в “Analytical Chemistry”.

Лазеры имеют в спектроскопии два предназначения. Во-первых, они используются как атомизаторы. При проведении спектроскопических измерений с твердотельными образцами они производят испарение небольшой части материала с поверхности образца. Спектральные измерения производятся в выделившихся парах. Такую процедуру называют атомизацией, а устройство, обеспечивающее ее проведение – атомизатором. Известно несколько типов атомизаторов, в которых используются разные принципы, среди них испарение материала при воздействии на поверхность образца лазерного излучения с необходимой мощностью является одним из наиболее эффективных. Ознакомиться с методами атомизации и применяемыми устройствами можно, например, в [2.5, 2.10].

Другое предназначение лазеров – их использование как источников зондирующего излучения, возбуждающего атомы нужного сорта. Этой проблеме посвящена капитальная монография [2.10]. Отмечается, что применение узкополосных перестраиваемых лазеров сделало возможным проведение таких атомно-абсорбционных измерений, которые, по меньшей мере, трудны, если вообще выполнимы с использованием традиционных ламповых источников света. Преимущества лазеров определяются следующими их свойствами:

1) чрезвычайно малой шириной излучаемых линий; 2) при использовании лазеров на красителях – возможность непрерывной перестройки в заданных диапазонах длин волн; 3) высокой интенсивностью, на порядки превышающей интенсивности ламповых источников; 4) возможностью фокусировки луча в пятна очень малых размеров; 5) возможностью получения очень коротких импульсов, вплоть до пикосекундных длительностей. Но при этом необходимо учитывать: 1) высокую стоимость лазерных установок, особенно обеспечивающих перестройку частоты; 2) трудности с точной и стабильной установкой длин волн при перестройке; 3) изменение интенсивности излучения при переходе на новую длину волны; 4) сложности со стабилизацией интенсивности излучения во времени.

С некоторыми из перечисленных трудностей разработаны специальные методы борьбы. Например, для устранения неточности установки длин волн при перестройке применяют сканирование излучения по длинам волн в узком интервале. Конечно, подобные методы усложняют лазерную систему и соответственно удорожают ее. Подробно о путях усовершенствования лазеров для их применения в абсорбционной спектроскопии говорится в [2.10] и в упоминавшихся двухгодичных обзорах.

В тех случаях, когда длина волны непрерывных лазеров совпадает с линией поглощения искомого элемента, их применение в спектроскопии осуществляется напрямую. Так, при конкретных измерениях успешно применяются гелий-неоновые, аргоновые, азотные, СО и СО₂ лазеры без необходимости осуществлять перестройку по длинам волн.

Как уже говорилось, количественное определение содержания примеси в газовой среде требует применения достаточно сложной техники исполнения. С подробным описанием такой техники можно ознакомиться, например, в [2.1-2.10]. Следует обратить внимание на следующее. Все методы количественного спектрального анализа являются относительными. В абсорбционном анализе непосредственно измеряются интенсивности луча на входе и на выходе из исследуемого образца. На основании таких измерений необходимо определить концентрацию искомой примеси. Причины, по которым для этой цели не удается непосредственно использовать формулу Бугера, обсуждались выше. По этим причинам измеренное отношение I/I_0 приходится сравнивать с градуировочным графиком типа $I/I_0 = f(C)$, где C – концентрация искомой примеси в исследуемой среде. Такие графики строят экспериментально, используя специально приготовленные эталонные образцы (стандарты).

В узаконенной практике спектроскопии различают два типа эталонов: первый называют спектральным образцом, это аттестованный эталон, имеющий официальный статус; второй тип называют веществом сравнения, этот эталон не имеет официального статуса, для краткости его называют просто стандартом.

Согласно [2.5] различают четыре группы материалов, анализируемых спектральными методами: (1) металлы и сплавы (токопроводящие вещества); (2) соли и окислы (токопроводящие вещества); (3) растворы; (4) газы. Методы приготовления стандартов для каждой группы различны, но к ним предъявляют общие требования:

- химический и фазовый состав стандарта должен соответствовать составу пробы; погрешность в содержании определяемого элемента в стандартах не должна превышать 25-30% случайной погрешности метода;
- интервал концентраций определяемых элементов в стандартах должен быть шире, чем в пробах (тем самым исключается проведения некорректных экстраполяций);
- технология изготовления, геометрия и размер образцов, физико-химические и физико-механические свойства стандартов анализируемых проб должны быть по мере возможности одинаковыми;
- следует обеспечить оптимальные условия хранения стандартов и учитывать действие временного фактора.

Часто приготовить стандарты, удовлетворяющие всем перечисленным требованиям, не удается. В таких случаях в качестве стандартов используют образцы, состав которых ранее установлен любым другим методом анализа, или по возможности используют стандартные образцы с аттестованным химическим составом и физическими свойствами.

Для построения градуировочного графика изготавливается серия стандартов, охватывающая весь диапазон ожидаемых концентраций определяемого элемента в пробе. Обычно при этом выбирается вариант, для которого прослеживается линейная связь между концентрацией и измеряемым сигналом или его производной. В случае нелинейности графика целесообразно применять метод наименьших квадратов, выбирая полиномы наименьших возможных степеней. Допускаются интерполяции графика, но нежелательно проведение экстраполяций. Необходимо иметь как минимум три стандарта, но предпочтительнее, чтобы их было 4 – 5.

Имеющаяся обширная литература (так, только за 1976 – 1977 годы опубликовано по теме свыше 2500 книг и статей) позволяет сделать вывод, что применение лазеров в качестве источников зондирующего света особенно предпочтительно в абсорбционном анализе при исследованиях газовых сред. Подробно этот вопрос рассматривается, например, в [2.4, 2.10, 2.13]. Соответствующие конкретные приложения метода и применяемая аппаратура приводится в публикациях, обзор которых систематически проводится в журнале “Chemical Abstracts” и в отдельных сериях докладов Лондонского Общества по атомной спектроскопии (ARAAS). В частности, особое внимание уделяется усовершенствованиям перестраиваемых лазеров на красителях с ламповой и, реже, с лазерной накачкой. За счет перестройки резонатора и использования набора из 8-10 красителей обеспечивается непрерывное перекрытие диапазона генерируемых такими лазерами длин волн от 200 нм до ИК-диапазона. В отдельных случаях используются инжекционные лазеры. У них значительно более узкий диапазон зоны перестройки по сравнению с лазерами на красителях, кроме того они относительно маломощные, но при этом генерируют исключительно узкие спектральные линии с полушириной менее 10^{-5} см. Благодаря этому с их помощью удается выделить линии поглощения отдельных примесей на фоне близко расположенных линий других элементов вплоть до разрешения изотопов.

В абсорбционном спектральном анализе высокой чувствительности серьезной пробле-

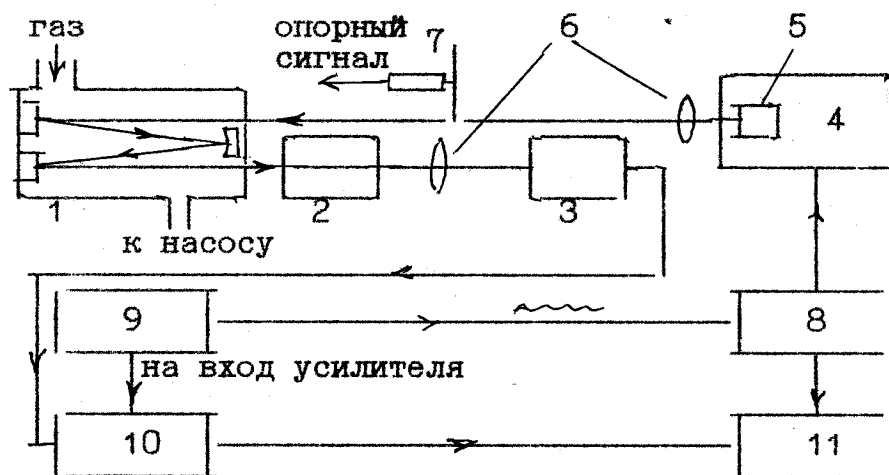


Рис. 2.1 Схема измерительного устройства с инжекционным лазером
 1- кювета Уайта; 2- кювета сравнения; 3- приемник; 4- охлаждающее устройство;
 5- излучатель инжекционного лазера; 6- линзы; 7- прерыватель; 8- источник питания
 лазера; 9- модулятор тока питания; 10- синхронный усилитель; 11- самописец.

мой становится борьба с фоновыми помехами и, соответственно, повышение отношения сигнал/шум. Для снижения уровня фонового эмиссионного поглощения приходится использовать монохроматоры с узкой полосой пропускания, порядка 0,5 А, что усложняет и удорожает прибор. Вместе с тем применяют электронную или механическую модуляцию интенсивности луча источника света.

В качестве примера устройства для абсорбционного анализа на рис. 2.1 приведена схема установки, в которой используется инжекционный лазер [2.14]. Для повышения чувствительности прибора использована кювета Уайта, позволяющая существенно удлинить путь лазерного луча в исследуемой среде, в данном случае до 500 м.

В работе [2.15] сообщается о применении аэростатного спектрометра на перестраиваемых диодных лазерах, предназначенного для выяснения протекающих в атмосфере химических процессов, влияющих на содержание озона. Прибор обеспечил измерения концентраций HNO_3 и HCl на высоте 30 км с разрешением $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Полученные абсолютные значения содержания HCl : $1,6 \cdot 10^{-1}$ объемного % и HNO_3 : $4,3 \cdot 10^{-7}$ объемного %.

Еще один пример своеобразного применения лазерного абсорбционного метода дан в работе [2.16]: анализатор с перестраиваемым лазером на красителе использован для обнаружения и идентификации сигаретного дыма. Характерные пределы обнаружения различных элементов и соединений методом лазерной абсорбционной спектроскопии приведены в таблице 2.1 [2.13].

Анализ молекулярных спектров позволяет получить большой объем информации не только о химических, но и об их физических характеристиках. Помимо определения расположения разных энергетических уровней молекул на основании измерения волновых чисел спектральных линий, по интенсивности этих линий рассчитываются вероятности переходов и симметрия молекулярных состояний. Измерения зеемановского и штарковского рас-

Таблица 2.1

Молекула	Кэф. поглощения в сильной линии $\text{м}^{-1} \cdot (10^{-7} \%)^{-1}$	Приблизит. волновое число линии см^{-1}	Чувствитель- ность $10^{-7} \%$	Примечание
SO_2	$3,5 \cdot 10^{-8}$	1140	3	
O_3	$2 \cdot 10^{-7}$	1050	0,5	
N_2O	$5 \cdot 10^{-8}$	1150	2	
CO_2	$3,5 \cdot 10^{-10}$	1075	300	
H_2O	$2 \cdot 10^{-9}$	1135	30	
NH_3	$2 \cdot 10^{-6}$	1050	0,05	
ПАУ	$3 \cdot 10^{-7}$	1150	0,03	Полицикличе- ские ароматич. углеводороды
CH_4	$3 \cdot 10^{-6}$	1300	0,03	
SO	$3,5 \cdot 10^{-7}$	1370	0,3	
NO_2	$5 \cdot 10^{-6}$	1600	0,02	
NO	$3 \cdot 10^{-6}$	1800	0,03	
CO	10^{-5}	2120	0,01	

щеплений уровней позволяют определить магнитный и электрический дипольные моменты и получить информацию о поляризуемости молекул. Что же касается химического анализа, то молекулярная абсорбционная спектроскопия, в отличие от атомной, широкого применения не получила. Для этих целей более приемлемы флуоресцентные и некоторые другие разновидности спектральные методы, рассмотрение которых предстоит провести в последующих разделах.

3. МЕТОД ВНУТРИРЕЗОНАТОРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ.

Присутствие в оптическом резонаторе лазера слабо поглощающей среды вызывает снижение мощности его выходного излучения. Регистрация такого снижения позволяет определять химический состав и концентрацию частиц поглощающей среды с высокой чувствительностью. Созданный на таком принципе метод измерения является по существу разновидностью абсорбционной спектроскопии со специфическим высокочувствительным способом регистрации поглощения. Типичная схема установки, реализующей такой метод,

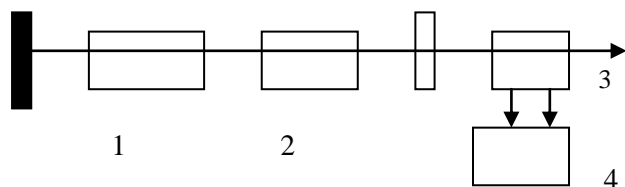


Рис.3.1 Внутрирезонаторное поглощение с регистрацией флуоресценцией.

1- лазер; 2- кювета с поглотителем;
3- флуоресцентная кювета; 4- ФЭУ

представлена на рис. 3.1 [3.1]. В оптическом резонаторе лазера (1) помещается кювета с исследуемым газом (2). Если в газе присутствует элемент со спектральной линией поглощения, совпадающей с длиной волны генерируемого лазером излучения, то в резонаторе возникает поглощение, величина которого зависит от концентрации поглощающих частиц. Для использования всех возможностей такого высокочувствительного метода вне резонатора помещена кювета (3) с флуоресцирующим компонентом. Интенсивность свечения флуоресценции в сильной степени зависит от интенсивности возбуждающего излучения и чутко откликается на его изменения. Интенсивность флуоресценции измеряется фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) (4). Об-

работка полезного сигнала обеспечивает определение содержания поглощающего элемента в кювете (2). При реализации метода внутрирезонаторного поглощения в основном используются перестраиваемые импульсные лазеры на красителях, а также лазеры на рубине и на стекле с неодимом. Последние успешно применяются при условии, что исследуемые линии поглощения более узкие, чем лазерные линии [3.6]. Но известны работы, посвященные определению малых оптических потерь описываемым методом с применением одномодового и двухмодового He-Ne лазера непрерывного действия ($\lambda = 3,39$ мкм) [3.7]. Некоторые данные, публиковавшиеся до 1980 года о результатах применения метода внутрирезонаторного по-

Таблица 3.1

Элемент или соединение	Лазер	Предел обнаружения
Na	на красителе с ламповой накачкой непрерывный	$2 \cdot 10^{-8} \%$ $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$
Li	на красителе с ламповой накачкой	$5 \cdot 10^{-7} \%$
Cs	“ ” ” ”	$7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$
Ba	“ ” ” ”	0,5 %
Sr	“ ” ” ”	—
Eu ⁺³	на красителе с удвоением частоты	$1,5 \cdot 10^{-2} \%$
I ₂	непрерывный на красителе	$3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$
NH ₃	на красителе с ламповой накачкой	—
HCO	“ ” ” ”	—
NO ₂	“ ” ” ”	—
O ₂	непрерывный на красителе	—
H ₂ O	“ ” ” ”	—

глощения при проведении химического анализа малых примесей в газовых средах, обобщены в таблице 3.1 [2.13]. При необходимости регистрировать весь спектр, а не отдельные линии, вместо ФЭУ используют линейку полупроводниковых фотодиодов [3.2] или оптический многоканальный анализатор [3.3, 3.5]. В [3.4] предлагается применить модификацию лазерного резонатора, позволяющую получать картину пространственного распределения внутрирезонаторного поглощения.

4. ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Фотолюминесценцией называют процесс, в котором внешний источник оптического излучения избирательно возбуждает атомы или молекулы вещества, испускающие затем свет на присущих им длинах волн. В случае, когда свечение атомов или молекул прекращается практически одновременно с прекращением облучения, фотолюминесценцию называют *фосфоресценцией*. Использование флюоресценции для обнаружения химических примесей в газах, жидких и твердых веществах в качестве эффективного способа химического спектрального анализа датируется 1964-м годом, после публикации пионерской работы [4.1]. Надежное применение флуоресцентного метода стало возможным после того, как появились лазеры – высокоинтенсивные оптические излучатели.

Основы метода и его возможности детально рассмотрены в монографиях [2.4, 2.10], а также в [2.5, 2.13, 4.2, 4.3]. Обзор принципов молекулярного люминесцентного анализа представлен в [4.4], а в [4.5] рассмотрены методы повышения селективности, а также достижения (на 1984 г.) молекулярной флюоресценции. Наконец, в [4.6] рассмотрены методы исследования малых примесей, основанных на инициировании лазерным излучением флюоресценции.

При возбуждении флюоресценции монохроматическим светом может реализоваться один из шести вариантов вторичного излучения, эти варианты схематично представлены на рис. 4.1. Вариант (а) называют *резонансной флюоресценцией* ее длина волны точно совпадает с длиной волны возбуждающего

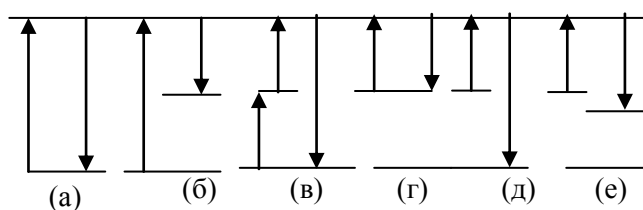


Рис. 4.1 Переходы при возбуждении флюоресценции

излучения. В варианте (б) флуоресцентное излучение более длинноволновое, чем возбуждающее излучение. Этот вариант называют *стоксовой линейной флюоресценцией*. В 1852 году Г. Стокс вывел эмпирическое правило, согласно которому свет люминесценции большую длину волны, чем свет,

поглощенный веществом. Это правило выполняется не всегда, что подтверждают варианты (д) и (е), в которых длина волны флюоресценции короче длины волны источника света. Такие варианты называют *антистоксовой линейной флюоресценцией* из возбужденного состояния. Вариант (в) представляет случай двухфотонного возбуждения верхнего уровня с последующим флуоресцентным переходом в основное состояние. Двухфотонное возбуждение произойдет с относительно высокой вероятностью лишь в случае, когда интенсивность возбуждающего излучения очень высока, что достигается только при использовании мощных лазеров. Наконец, случай (г) – резонансная флуоресценция, иницируемая на промежуточных переходах.

Следует иметь в виду, что сечение возбуждения флуоресценции существенно меньше сечения поглощения, поэтому если абсорбционный анализ может осуществляться с применением ламповых источников света, то флуоресцентный анализ как правило может проводиться только с применением лазеров. Среди перечисленных вариантов наибольшее сечение возбуждения – у резонансной флуоресценции.

Центральный вопрос теории метода – характер зависимости яркости флуоресценции (или величины полезного сигнала) от типа и интенсивности источника возбуждения, квантового выхода и концентрации флуоресцирующих атомов. Эта проблема изучается с привлечением кинетической теории процессов заселения и излучательного освобождения верхнего уровня атомной системы, откуда происходит переход с испусканием флуоресцентного свечения. Подобные расчеты удастся выполнить при введении ряда упрощающих допущений [2.10]. Наиболее далеко идущее упрощение – рассмотрение двухуровневой модели при предположении о равенстве статистических весов обеих уровней: $g_1 = g_2$. Далее полагают, что: 1) атомы присутствуют в виде примеси на уровне следов в молекулярном

газе (малые концентрации); 2) излучение импульсного лазера не влияет на энергетическое распределение молекул газа, то есть на температуру среды; 3) Любые эффекты когерентности между поглощаемыми и испускаемыми фотонами пренебрежимо малы; 4) пренебрежимо малы и поляризационные эффекты; 5) соблюдается однородность концентрации атомов и температурного распределения в среде; 6) распределение плотности излучения в сечении лазерного луча однородное.

При таких допущениях составляются скоростные уравнения и находится зависимость яркости флуоресценции от населенности верхнего уровня n_2 :

$$B_{\phi} = \frac{n_2 h \nu_0 l}{4\pi \tau_{сп}} \quad (4.1)$$

Здесь B_{ϕ} – абсолютная яркость флуоресценции [$\text{эрг} \cdot \text{с}^{-1} \text{см}^{-2} \text{ср}^{-1}$]; l – глубина однородного флуоресцирующего слоя в направлении наблюдения [см]; ν_0 – частота центра линии [с^{-1}]; $\tau_{сп} = A_{21}^{-1}$ – радиационное время жизни возбужденного состояния [с]. В случае малой плотности излучения соотношение (4.1) преобразуется к виду:

$$B_{\phi} = \frac{Y_{21} E_{\nu} l}{4\pi} \left[\int k(\nu) d\nu \right] \quad (4.2)$$

где Y_{21} – квантовый выход ($Y_{21} = \tau / \tau_{сп}$, τ – среднее время жизни уровня 2); E_{ν_0} [$\text{эрг} \cdot \text{с}^{-1} \text{см}^{-2} \cdot \text{Гц}^{-1}$] – спектральная плотность излучения источника; k_{ν} – константа скорости бимолекулярной реакции [с^{-1}]. Формула (4.2) показывает, что яркость флуоресценции линейно зависит от спектральной плотности излучения и квантового выхода перехода.

В случае высокой плотности излучения соотношение (4.2) трансформируется в:

$$B_a = \frac{Y_{21} E_{\nu} l}{4\pi} \left[\int k^*(\nu) d\nu \right] \quad (4.3)$$

где

$$k^*(\nu) = k(\nu) \left[\frac{E_{\nu_0}^{\text{нас}}}{E_{\nu_0} + E_{\nu_0}^{\text{нас}}} \right] \quad (4.4)$$

$$E_{\nu_0}^{\text{нас}} = \frac{h \nu}{2\tau} \left[\int \sigma(\nu) d\nu \right] \quad (4.5)$$

$E_{\nu_0}^{\text{нас}}$ – параметр насыщения, $\sigma(\nu)$ – эффективное сечение поглощения. Когда соотношение (4.3) переходит в (4.2) при условии, что $E_{\nu_0} \ll E_{\nu_0}^{\text{нас}}$. Если же выполняется обратное неравенство, что случается при лазерном возбуждении, то:

$$\frac{(B_{\phi})_{\text{max}}}{1/4\pi \cdot h\nu_0 A_{21}} = \frac{n_T}{2} \quad (4.6)$$

где $n_T = n_1 + n_2$ – суммарная концентрация атомов на уровнях 1 и 2. Это – максимально достижимая яркость флуоресценции для данной концентрации возбужденных атомов n_T , абсолютное значение которой определяется произведением $A_{21} n_T$. Следовательно, при достижении насыщения для определенной концентрации поглощающих атомов не нужно знать ни параметров источника, ни температуры атомной системы.

В монографии [2.10], как и в ряде других работ (например, в [2.13]), рассматривается более сложная трехуровневая модель, но качественный результат остается тем же: при малых плотностях мощности возбуждающего излучения яркость флуоресценции пропорциональна его интенсивности, а при высоких плотностях мощности она не зависит от интенсивности и пропорциональна концентрации поглощающих свет атомов.

В различных литературных источниках приводятся разработки теории флуоресценции, охватывающие не только крайние, но и промежуточную область интенсивности воздействующего излучения, когда насыщение еще не достигнуто, а интенсивность уже нельзя счи-

тать слабой. Так, в работе [4.7] получено аналитическое соотношение, связывающее интенсивность флуоресцентного излучения с концентрацией атомов в области вблизи от насыщения. К сожалению, теоретическое рассмотрение задачи ограничивается приведенными качественными результатами, объясняя только главные особенности экспериментальных измерений. Количественные соответствия, как правило, не выполняются, что является следствием слишком упрощенного подхода, используемого при выводе рабочих соотношений. При этом не учитываются такие реально существующие факторы, как наличие пространственных и временных неоднородностей в поглощающей среде и в сечении лазерного луча. Для выполнения количественных измерений, как и в случае абсорбционной спектроскопии, необходимо строить градуировочные графики. Условия экспериментального построения таких графиков те же, что оговаривались ранее. С помощью стандартов в логарифмическом масштабе строится зависимость полезного сигнала от концентрации определяемого элемента. На рис. 4.2 представлен такой график для определения концентрации натрия [4.8], а на рис. 4.3 – для индия и стронция [4.9].

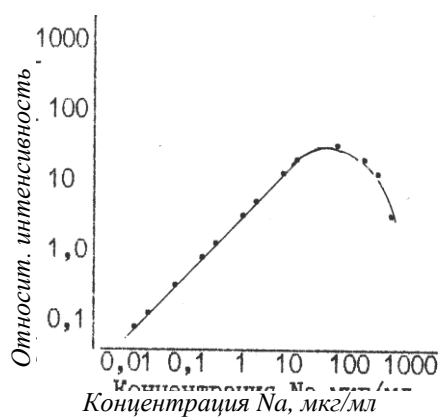


Рис. 4.2 Градуировочный график для натрия.

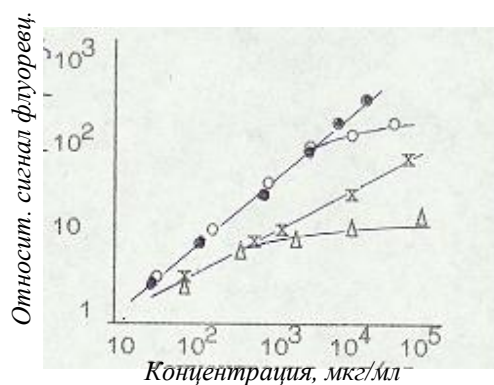


Рис. 4.3 Градуировочный график резонансной флуоресценции для индия и стронция.

На рис. 4.3 введены следующие обозначения: ● - индий при фокусировке луча линзой; ○ - индий при отсутствии линзы; x - стронций при фокусировке луча линзой; Δ - стронций при отсутствии линзы. Здесь четко прослеживается роль фокусирующей линзы, сводящей лазерный луч в пятно малых размеров в пограничном слое паров материала: минимизируется эффект самообращения линий, приводящий при относительно больших концентрациях примеси к отклонению градуировочной зависимости от линейности.

В установках для спектрального флуоресцентного анализа регистрация флуоресцентного свечения производится в плоскости, перпендикулярной плоскости распространения лазерного луча. Облик установки складывается из следующих основных элементов: 1) лазерный источник возбуждающего излучения; если к установке предъявляется требование универсальности, то лазер должен обеспечивать непрерывную подстройку по длинам волн в как можно более широком оптическом диапазоне; как правило, таким требованиям удовлетворяет лазер на красителе; В работе [4.10] описан микропроцессор, управляющий лазером на красителе, что позволяет быстро и воспроизводимо менять его длину волны в диапазоне 360 – 650 нм; 2) спектральный прибор, выделяющий излучение флуоресценции; 3) оптическая система, повышающая эффективность и помехоустойчивость установки; 4) фотоприемник; 5) система выделения и обработки полезного сигнала; 6) блок выдачи конечного результата (дисплей, самописец).

Если установка предназначена для узкого применения, то в ней могут использоваться лазеры, излучающие дискретные линии, длина волны которых совпадает с линиями поглощения анализируемого вещества. В процессах анализа стремятся использовать резонансную флуоресценцию, поскольку ее сечение возбуждения значительно превышает соответ-

Таблица 4.1

Параметры	Режим работы лазера	
	Импульсный кВт	Непрерывный мВт
Мощность	1 – 100	1 – 300
Ширина линии, нм	0,1 – 0,01	0,003
Частота повторения импульсов или прерывания Гц	10 – 30	2000
Длина волны, нм	250 - 800	420 – 800

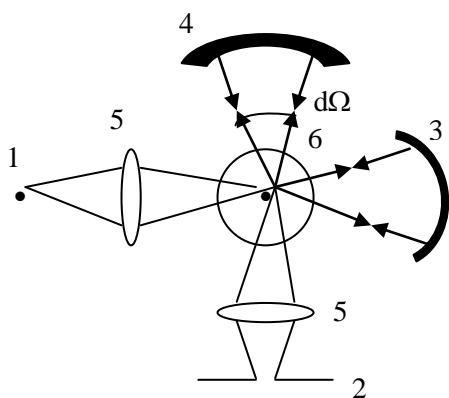


Рис.4.4 Зеркально-линзовая оптическая система.

1- источник света; 2- щель спектрографа или приемника излучения; 3,4- сферические зеркала; 5- линзы; 6- исследуемый газ (пар).

ствующие сечения других разновидностей флуоресценции. Но при этом необходимо принимать специальные меры борьбы с помехами, прежде всего с релеевским рассеянием излучения, особенно сильно сказывающимся на пороге чувствительности метода.

В установках используются как импульсные, так и непрерывные лазеры. Типичные значения их основных параметров представлены в таблице 4.1.

Повышение эффективности метода во многом зависит от применяемой в установке оптической схемы. Различают три типа оптических систем: линзовая, зеркальная и зеркально-линзовая. Наилучшие результаты получают с зеркально-линзовыми системами, один из вариантов которых представлен на рис.4.4 [4.2]. В качестве примера установки для выполнения флуоресцентного химического анализа на рис.4.5 показана схема прибора, приводимая в [4.11]. В этом приборе возбуждение осуществлялось импульсным аргоновым лазером с внутрирезонаторной модуляцией. Ширина генерируемых импульсов порядка 1 МГц при средней мощности 5 Вт. В такой схеме вместо аргонового может быть использован лазер на красителе.

Пороги обнаружения флуоресцентным методом некоторых элементов (в основном металлов) даны

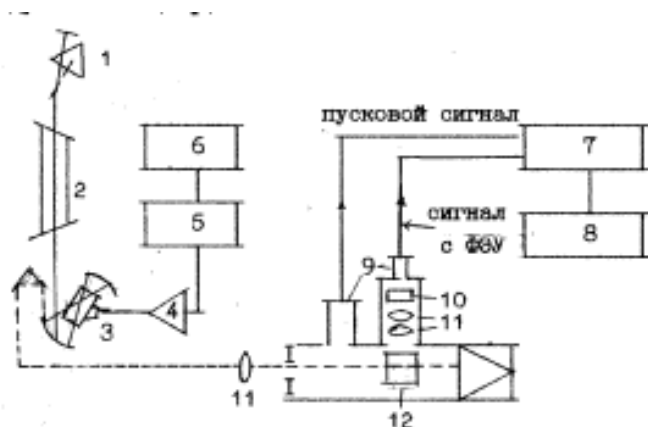


Рис. 4.5. Схема прибора для проведения измерений флуоресцентной спектроскопии.

1- призма резонатора; 2- аргоновый лазер; 3- ячейка Брага; 4- усилитель; 5- ВЧ-модулятор; 6- генератор импульсов; 7- селективный интегратор серии импульсов; 8- самописец; 9- фотоумножитель 10- фильтр; 11- линзы; 12 – образец.

в таблице 4.2 [2.13].

При проведении спектрального флуоресцентного анализа необходимо учитывать возникающие в образце и аппаратуре спектральные помехи. Возможные источники таких помех:

- рассеяние газами и частицами излучения на длине волны флуоресценции λ_f ;
- рассеяние атомами определяемого элемента А излучения на λ_f ;
- рассеяние основными атомами среды В излучения на λ_f ;
- флуоресценция основы В на λ_f при возбуждении атомов А;
- Флуоресценция основы В на λ_f при возбуждении А на $\lambda \neq \lambda_f$.

Методы борьбы с подобными помехами подробно обсуждаются в [2.4, 2.9, 2.10].

Таблица 4.2

Элемент	Тип возбуждения	Уровни энергии переходов см ⁻¹	Пороги обнаружения мкг/мл
Импульсное возбуждение			
Al	а	0 – 25348	0,1
	г	112 – 25348	0,03
	б	0 – 25348, 112 – 25348	0,005
Cr	а	0 – 27935	0,02
	г	816 – 28777	50
		0 – 28777, 816 – 28777	0,2
Ga	а	0 – 24788	0,1
	б	0 – 24788, 826 – 24788	0,02
In	а	0 – 24373	0,01
	б	0 – 24373, 2213 – 24373	0,002
Ni	г	880 – 28569	2
	е	880 – 28569, 205 – 28569	0,05
Tl	а	0 – 26478	1
	б	0 – 26478, 7793 – 26478	0,02
Непрерывное возбуждение			
Ba	а	0 – 1805	0,04
	е	9597 – 25957, 25704 – 9216	0,5
Cu	д	13245 – 30535, 30535 – 0	100
Li	г	14904 – 31282	0,5
Mo	д	11859 – 28924., 88924 – 0	14
Na	а	0 – 16956	0,0001
Nd	а	0 – 17787	2
Rh	д	12723 – 29431, 29431 – 0	0,3
Sc	д	11677 – 29190, 29190 – 11610	50
U	а	0 – 16900	500
V	г	8716 – 23131	0,3
Примечание: типы возбуждения флуоресценции соответствуют рис.4.1 на стр.12			

Лазерная флуоресцентная спектроскопия применяется и для определения следов молекул в пробах. Обзор основных направлений такого метода и библиография источников, опубликованных до конца 1985 года, представлены в [4.3]. Обзор достижений в применениях такого метода к биологическим системам приводится в [4.12], а в [4.13] обсуждается использование флуоресцентной спектроскопии при изучении структур и функций протеинов. В [4.5] приводится обзор достижений методов флуоресцентной спектроскопии с позиций повышения селективности химического анализа.

В качестве примера применения флуоресцентного спектрального анализа в органической химии отмечу работу [4.14], в которой приведены методология и результаты исследования водных растворов аминокислот и витаминов. Использовался лазер на красителе с удвоением частоты, накачиваемый азотным лазером. Пороги обнаружения исследованных соединений были снижены по меньшей мере на два порядка по сравнению с другими ранее применявшимися методами. Наконец, в [4.15] приведены следующие значения

пределов обнаружения некоторых органических соединений: бензол $1,9 \cdot 10^{-10}$, нафталин $1,3 \cdot 10^{-12}$, антирацен $< 4,4 \cdot 10^{-12}$, флюорантен $1 \cdot 10^{-12}$ и пирен $0,5 \cdot 10^{-12}$.

5. ЛАЗЕРНО-ИОНИЗАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Метод применим в случаях, когда атомизация пробы производится в пламени горелки или в электрическом разряде. Длина волны лазера, как это видно из схемы рис.5.1, на-

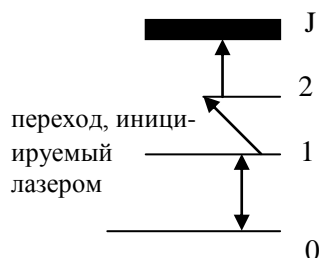


Рис.5.1 Схема энергетических переходов атома при лазерно-ионизационной спектроскопии

страивается на электронный переход атома или молекулы примеси, находящейся в пламени или в плазме. Соответствующие частицы, находящиеся в состоянии возбуждения до уровня 1, переводятся лазерным лучом в верхнее возбужденное состояние 2 и далее ионизируются ударными столкновениями. Лазерная ионизация приводит к повышению концентрации электронов в пламени или плазме, при этом растет электропроводность среды, что регистрируется через вводимые в нее электроды. В этом методе на измерение полезного сигнала не действуют шумы и помехи, присутствующие при обычных спектральных измерениях. Чувствительность определения атомов металлов достигает 10^{-3} нг/мл. На рис.5.2 приведена схема установки, обеспечивающая проведение анализа примесей при лазерной ионизации [5.1]. В ней используется импульсный лазер на красителе, его луч пропускается сквозь

пламя горелки между двумя электродами, находящимися под напряжением 1 – 2 кВ относительно массы горелки. Возникающие при лазерной ионизации импульсы тока наклады-

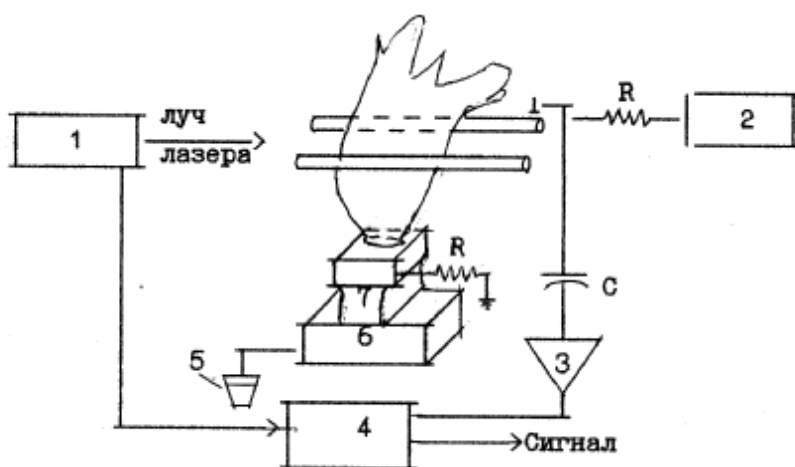


Рис.5.2 Схема лазерно-ионизационного спектрометра.

1- импульсный лазер на красителе; 2- источник высокого напряжения; 3- усилитель тока; 4- селективное регистрирующее устройство; 5- образец; 6- камера предварительного смешения; 7- щелевая горелка.

ваются на сильный фон постоянного тока, вызываемого статической проводимостью плазмы. Они усиливаются и выделяются селективным интегратором.

Чувствительность данного метода прежде всего зависит от разности энергий ΔE_i между конечным фотовозбужденным уровнем (2) и уровнем ионизации (J). Низкие пороги обнаружения примесей достигаются в случаях, когда значения ΔE_i малы. Данные о характерных значениях порогов обнаружения металлов приводятся, например, в [2.13]. Самые низкие пороги – у лития т индия, они составляют 0,001 – 0,003 нг/мл. Для железа, хрома и никеля пороги порядка 1 – 7 нг/мл, а самый высокий порог – у меди ~100 нг/мл.

Сравнение пределов чувствительности метода лазерно-ионизационной пламенной спектроскопии со стандартными атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектроскопией показывает, что он обеспечивает снижение реальных порогов обнаружения на 1 – 2 порядка.

Судя по описаниям рассматриваемого метода, например, в [2.5], для его осуществления приходится привлекать достаточно мощный лазер на красителе. Так, используются лазеры с перестройкой по длинам волн от 200 до 800 нм с выходной мощностью в линии генерации от 1 до 20 кВт при ширине линии от 1 до 0,01 нм и при длительности импульса 7 – 12 нс (с лазерной накачкой) и 1 – 50 мс (с ламповой накачкой). Как и в других спектральных методах анализа, для количественного определения содержания металла необходимо осуществлять построение градуировочных графиков, используя необходимые стандарты. На чувствительность метода влияют также помехи, создаваемые соседними линиями и ионизационным фоном вещества основы.

Применение высокоинтенсивных лазеров позволяет проведение прямых двухфотонных и ступенчатых двухфотонных ионизационных переходов. Прямой двухфотонный переход обеспечивается воздействием одного лазера, вероятность такого события пропорциональна квадрату интенсивности лазерного излучения. Ступенчатый двухфотонный переход требует применения двух лазеров с соответственно подобранными длинами волн генерируемого излучения. Тогда первый лазер возбуждает атом до промежуточного уровня, а второй обеспечивает его переход в самое высокое возбужденное состояние, откуда атом ионизируется за счет столкновительных процессов в пламени. Вариант прямого двухфотонного возбуждения демонстрируется в работах [5.2, 5.3], а ступенчатого – в [5.4].

Двухфотонные переходы повышают эффективность метода ионизационной спектроскопии, поскольку они позволяют достичь высоких возбужденных состояний и тем самым обеспечивают повышение чувствительности метода. Это наглядно показано в работе [5.4], где определялись малые примеси меди в пламени: при ступенчатом двухфотонном процессе авторам удалось определять содержание меди в 0,1%-ом растворе, что другими методами выполнить не удавалось. Но при этом следует иметь в виду сложность и дороговизну метода, требующего использования двух перестраиваемых лазеров.

Развитием метода лазерно-ионизационной спектроскопии стала многофотонная ионизация. Работы в этом направлении появились в самом конце 70-х годов [5.5 - 5.7]. Речь идет о двухфотонной избирательной ионизации, позволяющей выявить молекулярные примеси в веществе. Теоретический порог обнаружения достигает значения 1 молекулы на кубический сантиметр. В работе группы Летохова [5.5] использовался лазер на красителе с накачкой азотным лазером и импульсный лазер на молекулярном водороде, излучающий на волне 160 нм, для обнаружения различных органических и неорганических молекул. Их ионизационный спектр регистрировался масспектрометром.

Метод многофотонной ионизации перспективен для проведения лабораторных исследований микроколичеств молекул в газовой фазе.

6. ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ

Комбинационное рассеяние (КР) – неупругое рассеяние, протекающее с изменением длины волны падающего излучения. В западной литературе КР обычно называют рамановским рассеянием света. В таком процессе в рассеянном свете появляются два компонента, у одного из которых частота меньше, чем у падающего света $\omega_s = \omega - \omega_R$, его называют *стоксовским компонентом*, а у второго частота больше, чем у падающего света $\omega_{AS} = \omega + \omega_R$. Это – *антистоксовский компонент*. Здесь ω_R – комбинационная частота молекулы, соответствующая ее колебательным и вращательным модам. Обзор работ по резонансному КР содержится в книге [6.1]. Спектроскопия КР в газах стала возможной после

появления лазеров, так как она требует высокой интенсивности падающего излучения и возможности его фокусировки в пятно малых размеров. Приложение лазерной спектроскопии КР к задачам химического обнаружения молекул примесей излагаются в [6.2, 6.3].

При интерпретации спектров КР молекул следует учитывать, что колебательно- вращательные переходы сопровождаются изменениями поляризуемости молекулы. Поляризуемость – способность молекулы приобретать под действием электрического поля индуцируемый дипольный электрический момент. В случае КР индуцированный момент создается действием падающего света и он периодически изменяется с изменением переменного электрического поля световой волны частоты ω . Это обстоятельство влияет на интенсивность рассеиваемого света, зависящую не только от амплитуды падающего света, но и от квадрата амплитуды изменения поляризуемости. Подробности – в [6.4, 6.5].

Для практики измерений существенно то, что интенсивность упругого рэлеевского рассеяния на несколько порядков превышает интенсивность КР и поэтому сигнал КР трудно регистрировать, если он совпадает по частоте с рэлеевской линией.

Спектральная установка для измерений КР состоит из трех основных частей: 1) лазера; 2) облучаемой кюветы с исследуемым веществом; 3) светособирающей оптики со спектральным анализатором. Подробности, относящиеся к аппаратуре и применению метода, излагаются в [2.13].

Разновидностью спектрального метода КР является *спектроскопия когерентного антистоксова КР*. В этом варианте применяют два лазера с частотами ω_1 и ω_2 , лучи которых фокусируются на образце в одно пятно. Смещение света ведет к образованию когерентного

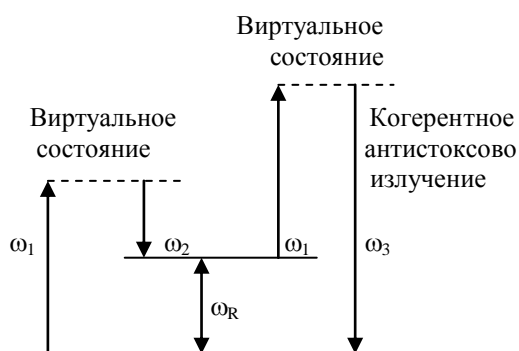


Рис.6.1 Схема энергетических уровней молекулы, участвующей в когерентном антистоксовом КР.

излучения с частотой $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. При изменении частоты второго лазера ω_2 разностная частота сканирует по молекулярным комбинационным модам. Схематично процесс образования когерентного антистоксова КР показан на рис.6.1 [2.13].

Процесс протекает в два этапа. На первом в результате смешения лазерных лучей заселяется молекулярный уровень с частотой перехода ω_R ; на втором этапе возбужденная молекула поглощает квант света частоты ω_1 и испускает излучение частоты $\omega_3 = \omega_1 + \omega_R$. При когерентном антистоксовом КР образуется узконаправленное когерентное излучение, что рассматривается как достоинство метода

с точки зрения спектрального анализа.

В [2.13] отмечены следующие характерные особенности этого метода: 1) выходное излучение на частоте ω_3 когерентно; 2) малое увеличение мощности лазерного излучения P вызывает заметное увеличение мощности когерентного антистоксова КР P_3 так как $P_3 \propto P^3$; 3) интенсивность сильно возрастает вблизи переходов $\omega_1 - \omega_2$; 4) усиливаются линии с малой шириной, поэтому метод особенно полезен при исследовании газов; 5) чувствительность метода ограничивается электронными резонансами, создающими фон; 6) мощность P_3 чувствительна к малым изменениям заселенности комбинационных уровней.

В работе [6.6] на частном примере рассеяния в газовом молекулярном водороде показано, что при импульсном возбуждении интенсивность сигнала когерентного антистоксова КР в 10^{11} раз превышает интенсивность сигнала некогерентного КР. В этой же работе отмечаются следующие достоинства метода:

- высокая эффективность комбинационного преобразования;
- остронаправленное когерентное рассеяние повышает эффективность регистрации;

- отсутствует необходимость использовать монохроматор благодаря узким спектральными линиям;
- возможность получения линий шириной $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-3}$;
- высокая яркость луча когерентного рассеяния, позволяющая иметь дело с яркими источниками фонового света, как плазма, пламена и флуоресцирующие вещества;
- высокая чувствительность при низком давлении;
- возможность изучения временных процессов в фотохимии, химической кинетике и гидродинамике благодаря импульсному возбуждению;

Недостатки метода

- образование собственного нерезонансного фона, определяющего практический порог обнаружения порядка 1% в жидкостях и $10^{-3}\%$ в газах;
- непригодность метода в случае сильно поглощающих или рассеивающих сред;
- высокая стоимость аппаратуры и ее эксплуатации;
- ограниченная область перестройки лазеров;
- трудности работы при малых комбинационных смещениях частоты;
- потребность в высокоинтенсивных лазерах, что сопряжено с возможностью разрушения образца;
- чувствительность метода к изменению мощности лазера, изменениям плотности образца (из-за нагрева) и вариациям ширины линий;
- помехи от соседних резонансов.

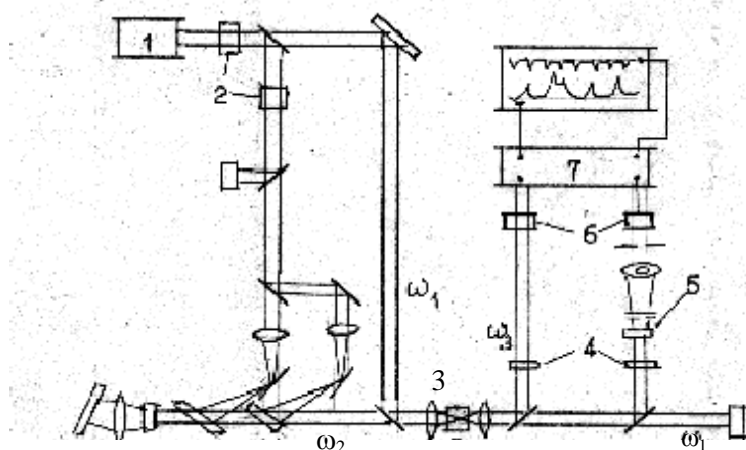


Рис. 6.2 Оптическая схема установки для исследования спектров когерентного антистоксова КР. 1- YAG:Nd лазер, 15 Гц; 2- кристалл KDP; 3- образец; 4- фильтры; 5- эталон; 6- ФЭУ; 7- селективный интегратор импульсов.

рым расщепленным лучом лазера (1). Когерентное рассеяние излучения (частота ω_3) регистрируется ФЭУ. Сигнал ФЭУ обрабатывается селективным интегратором импульсов (7) и выводится на дисплей. Туда же выводится сигнал эталона (5).

Когерентное антистоксовское КР является новым полезным методом, пригодным для проведения химического анализа во многих случаях, в которых традиционные аналитические методы бессильны. Развитие метода во многом зависит от успехов в совершенствовании аппаратуры, обеспечивающей его реализацию.

7. ЛАЗЕРНАЯ ФОТОАКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Оптоакустический эффект открыт А.Беллом в 1880 году. Суть его состоит в том, что излучение способно быстро нагреть некоторый объем газа в камере, а локальный подъем температуры и давления вызывает распространение акустической волны, регистрируемой установленным на стенках камеры микрофоном. Эффект возникает при условии, что превышен определенный порог энергии фотонов. Используя излучение с длиной волны, избирательно поглощаемой молекулами определенного сорта, по сигналу микрофона можно определить как факт присутствия таких молекул в газе, так и их концентрацию, поскольку интенсивность сигнала пропорциональна поглощенной энергии. Соответствующие установки называют спектрофонами. Одно из преимуществ метода – отсутствие влияния оптических помех, возникающих из-за рассеяния света в камере.

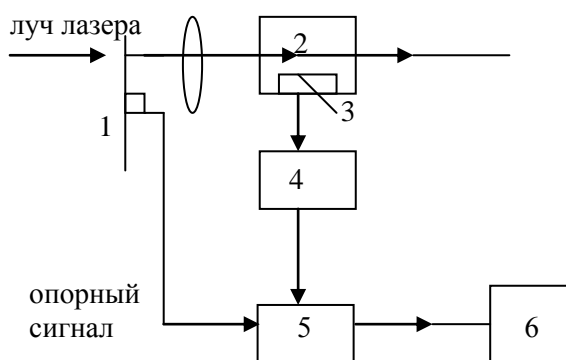


Рис.7.1 Простейшая схема спектрофона. 1- механический прерыватель; 2- кювета с образцом; 3- микрофон; 4- предусилитель; 5- синхронный усилитель; 6- регистратор.

Простейшая блок-схема спектрофона показана на рис. 7.1. Перестраиваемый лазер излучает на длине волны линии поглощения выделяемого элемента образца. Лазерный луч прерывается с частотой, обеспечивающей оптимальное отношение сигнал/шум. Подробности применения метода приводятся в обзорных статьях [7.1 – 7.3].

Измеренный акустический сигнал

$$S = A \sigma N \bar{P} V \quad (7.1)$$

где σ - сечение поглощения фотона, N – плотность поглощающих молекул, \bar{P} – средняя мощность лазерного излучения, V – чувствительность микрофона. Коэффициент A зависит от геометрии ячейки и общего давления в ней, а также от эффективности преобразования

энергии возбуждения в энергию акустической волны. Коэффициент акустического усиления удалось увеличить в 100 раз благодаря модуляции лазерного луча с частотой, соответствующей «собственному резонансу» ячейки с образцом [7.4]. Другой способ повышения чувствительности метода – помещение камеры внутри оптического резонатора лазера. Нижний уровень чувствительности метода определяется броуновским движением частиц.

Для исследования газов перспективно применение многопроходных кювет. Большое значение имеет правильный выбор геометрии кюветы, расположение в ней микрофона, качество самого микрофона и ряд других факторов. Известен вариант метода, в котором используется не эффект поглощения, а комбинационное рассеяние [2.13]: вынужденное КР изменяет населенности возбужденных колебательных уровней газовых молекул, а колебательно-трансляционный перенос энергии превращает возбуждение в акустическую энергию, регистрируемую микрофоном. Представление об определяемых фотоакустическим методом примесей в газах и о порогах их обнаружения дает сводная таблица 7.1 [2.13].

Оптоакустический метод спектроскопии лучше всего подходит для изучения колебательно-вращательных спектров поглощения. Он работает в случаях, когда определяются молекулы газов и паров, загрязняющих воздух при атмосферном давлении. Наибольшая чувствительность метода достигается в ИК-области спектра. Поэтому техника выполнения измерений опирается на использование CO_2 (λ в области 9 – 11 мк) и CO (λ в области 3 – 5 мк) лазеров. Предполагается, что спектрофоны могут успешно применяться для определения загрязнения воздуха выхлопными газами.

Таблица 7.1

Примесь	Порог обнаружения 10^{-7} %	Лазер	Источник
NO ₂	4 10 0,1	на красителе с ламп. накачкой непрерывный на красителе CO	[7.5] [7.6] [7.7]
NO	10 0,4	комбинированный с переориентации спина CO	[7.8] [7.7]
SO ₂	0,1	непрерывный на красителе с удвоением частоты	[7.9]
HF	-	перестраиваемый давлением на GaAs	[7.10]
CH ₄	10	HeNe, 3,39 мкм	[7.9]
М-бутан	1	“ ” “ ”	[7.11]
NH ₃	0,4	CO	[7.7]
Бензол	3	CO ₂	
1,3 бутадиен	1 2	CO CO ₂	
1-бутен	2	CO, CO ₂	
Этилен	0,2	CO ₂	
Метанол	0,3	“	
Пропилен	3	“	
Трихлорэтилен	0,7	“	
H ₂ O	14	CO	
Нитроглицерин	0,28	CO ₂	[7.12]
Динитрат этиленгликоля	1500	“	
Динитротолуол	220000	CO	

8. ЛАЗЕРНЫЙ КОНТРОЛЬ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

При дистанционных зондированиях атмосферы на предмет определения в ней концентраций нежелательных примесей первостепенную роль играют **лидары** (LIDAR – Light Detection and Ranging). Предполагается, что именно лидарные системы обеспечат в ближайшем будущем исследователей базовой информацией о параметрах атмосферы и о содержащихся в ней концентрациях нежелательных веществ.

Различают два направления атмосферных исследований, проводимых с помощью лидаров: 1) измерение метеорологических параметров воздушной среды (температура, давление и др.) и 2) определение концентраций химических компонентов. В данном обзоре рассматриваются данные, относящиеся ко второму направлению. Изложение принципов функционирования соответствующих лидарных систем излагаются в [2.8, 2.10, 2.13]. Измерения концентраций химических веществ проводятся либо локально, либо вдоль заданного пути луча в атмосфере. Локальные измерения, как правило, выполняются отбором пробы в заданной точке пространства. Измерения же вдоль заданного пути луча (трассовые измере-

ния) требуют либо размещения отражателя в конце трассы, либо наличия в конце трассы пассивного рассеивателя, либо использование рассеянного излучения.

В основе разнообразных методов определения химического состава атмосферы лежат следующие рассмотренные выше физические принципы: 1) измерение поглощения лазерного излучения заданной длины волны; 2) измерение излучения, рассеянного частицами атмосферы; 3) измерение резонансной флуоресценции; 4) измерение дифференциального поглощения и рассеяния (метод ДПЛ или он же DIAL – Differential Absorbtion LIDAR).

Спектральный абсорбционный анализ широко применяется при осуществлении контроля окружающей среды. Локальные определения химического состава воздуха выполняется методом отбора проб в соответствующих точках пространства, при этом используются многопроходные кюветы Уайта (см. раздел 2). Для трассовых измерений приходится пользоваться окнами прозрачности атмосферы 8 – 13,5 мкм. Но при этом необходимо обеспечить прохождение именно той длины волны лазерного луча, на которой происходит его избирательное поглощение молекулами примеси. Не во всех случаях удается разрешить такое противоречие.

В области прозрачности атмосферы могут применяться инжекционные лазеры с перестраиваемой частотой [8.3 – 8.5], но их выходная мощность мала. Успешно используются различные колебательно-вращательные переходы мощных CO₂ лазеров [8.2]. Выделяемые с их помощью химические соединения и используемые при этом линии CO₂ лазера представлены в таблице 8.1. Однако, присутствие в атмосфере молекул CO₂ способно внести систематическую ошибку в количественные измерения. Частично такая ошибка компенсируется в методе двойного луча. Как пример на рис.8.1 приведена схема лазерного абсорб-

Таблица 8.1

Газ	Линия измерения	λ мкм	Коэф. поглощ. (атм·см) ⁻¹	Опорная линия	λ мкм	Коэф. поглощ. (атм·см) ⁻¹	Порогов. чувствит 10 ⁻² ·%/км
Этилен	P(14)	10,533	32,14	P(28)	10,675	1,27	2,5
Бензол	R(28)	9,621	2,0	R(20)	9,272	0,05	125
Аммиак	R(8)	10,333	25,8	R(12)	10,34	0,06	5
Двуокись веры	R(26)	9,240	0,105	P(18)	9,536	0,005	3·10 ³
Этил мер- каптан	R(26)	10,28	0,56	P(20)	10,591	0,18	600
Винилхло- рид	P(22)	10,62	8,30	R(18)	9,282	0,05	20
Трихлор- этилен	P(20)	10,59	12,60	R(20)	10,247	0,04	24
Хлорэтан	R(16)	10,275	3,3	P(20)	10,591	0,06	75
1,2 дихлор- этан	P(20)	10,591	0,52	R(16)	10,275	0,01	550
Фреон 12	P(32)	10,719	35,7	P(12)	10,514	0,08	6
Фреон 11	R(22)	9,261	29,2	P(18)	9,536	0,10	7
Перхлор- этилен	P(34)	10,742	4,9	R(24)	10,220	0,1	60
Пар H ₂ O	R(20)	10,247	0,002	R(16)	10,275	< 0,002	35·10 ³
Озон	P(14)	9,505	12	P(24)	9,583	0,6	25

ционного спектрометра для локальных измерений присадок, содержащихся в атмосфере [8.5]. В приборе применен инжекционный лазер с криогенным охлаждением.

При трассовых зондированиях широко применяется метод спектрального анализа рассеянного излучения. Различают три вида рассеяния излучения в газовых средах: *рэлеевское*

рассеяние – упругое рассеяние излучения без изменения частоты; *ми-рассеяние* – упругое рассеяние излучения на мелких твердых частицах или аэрозолях без изменения частоты;

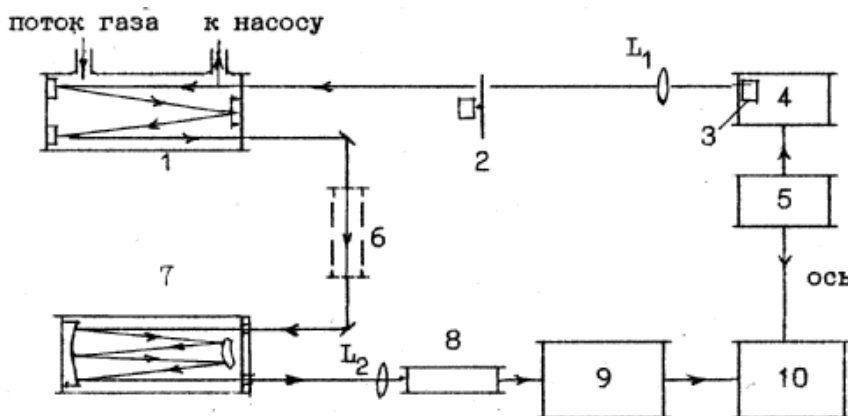


Рис.8.1 Схема лазерного абсорбционного спектрометра.

- 1- кювета Уайта; 2- прерыватель; 3- диод; 4- охлаждаемый лазерный активный элемент; 5- источник питания лазера; 6- эталон; 7- спектрометр; 8- приемник; 9- усилитель; 10- двухкоординатный самописец.

КР (рамановское) неупругое рассеяние на молекулах со смещением частоты рассеянного излучения относительно частоты падающего излучения.

Наблюдение рэлеевского и ми-рассеяния позволяет определить распределение по размерам мелких твердых частиц и аэрозолей, присутствующих в атмосфере, а также проследить контуры дымовых шлейфов из заводских труб. Комбинационно рассеяние несмотря на трудности, определяемые его очень малым сечением,

рассматривается как перспективный метод контроля источников загрязнения атмосферы в силу следующих своих преимуществ [2.10]:

- спектральное смещение КР в обратном направлении специфично для каждой молекулы, что обеспечивает надежное их различение;
- интенсивность сигнала КР прямо пропорциональна плотности соответствующих рассеивающих молекул и не зависит от присутствия других молекул; это позволяет проводить прямые измерения концентрации загрязняющего вещества относительно концентрации азота без калибровки;
- узкие полосы в спектре и смещение в обратном направлении способствует спектральному их выделению на фоне солнечного излучения и упруго рассеянного лазерного излучения;
- малая длительность процесса КР может быть использована для отделения солнечного фонового излучения при работе на относительно коротких дистанциях;
- доступно одновременное получение спектров КР всех загрязняющих веществ в пределах зондируемого района при использовании только одного лазера с постоянной частотой;
- возможно получение хорошего пространственного и временного разрешения.

Недостаток метода – необходимость использовать высокоэнергетичные лазеры с длиной волны в УФ области спектра. Дело в том, что сечение КР на длине волны 514,5 нм имеет порядок $10^{-30} - 10^{-31} \text{ см}^2/\text{ср}$ и при изменении длины волны меняется в соотношении $\sigma \cdot (514,5/\lambda)^4$, а при приближении λ к длине волны полосы поглощения рассеивающей молекулы возникает резонансное КР, при котором дифференциальное сечение возрастает на несколько порядков.

Пример лидарной установки, использующей принцип КР лазерного излучения [8.6], представлен на рис. 8.2. Использован рубиновый лазер (3) с модуляцией добротности, генерирующий импульсы длительностью 20 нс. Телескоп излучателя (1) диаметром 5 см концентрировал лучевую энергию на исследуемом объекте (8). Рассеянный свет коллимировался телескопом приемника (2) с апертурой диаметром 30 см и фокусным расстоянием зеркала 150 см. Лазер получал энергию от источника питания (5), совмещенного с блоком управления. Собранное коллиматором излучение через блокирующий фильтр (7) вводилось в монохроматор (9) и регистрировалось ФЭУ RCA 7255 (10) с источником питания (11).

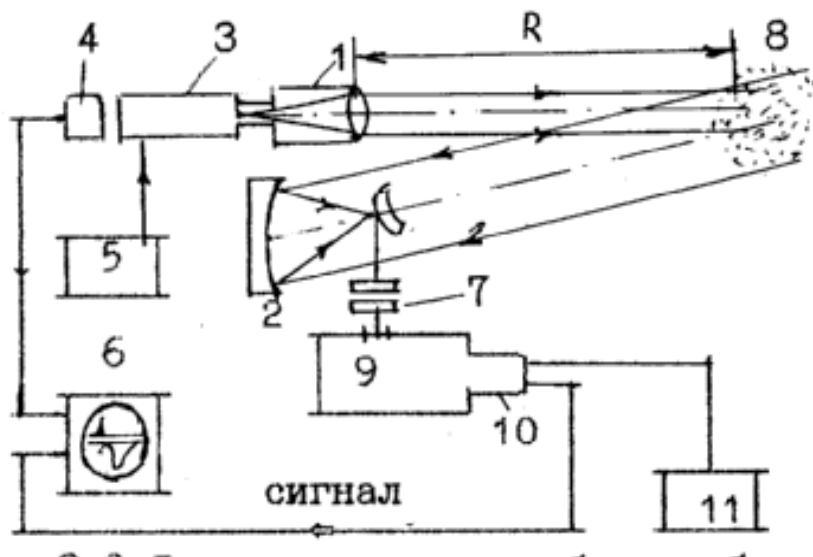


Рис.8.2. Лидар на основе рубина, работающий на принципе КР света (пояснения в тексте).

Сигнал от ФЭУ подавался в один из каналов двухлучевого осциллографа (6), а через другой канал от фото диода (4) подавалась реперная метка. Из-за создаваемых Солнцем помех работа прибора в дневное время исключалась.

Факторы, ограничивающие чувствительность лидарных установок, использующих КР лазерного излучения, анализируются в работе [8.7]:

1. Фон неба. Число фотонов, поступающих из фона

$$n_b \tau = \frac{W}{h\nu} V \Omega A \xi \eta \tau$$

где W – плотность потока излучения неба, V – оптическая ширина полосы, Ω – телесный угол поля зрения приемного телескопа. Согласно оценкам, в дневное время $n_b \tau \approx 800$, а ночью - $n_b \tau \approx 4 \cdot 10^{-5}$. Так как порог обнаружения системы на $\lambda = 347,1$ нм равен $\sim 0,5$, то отсюда следует, что при работе днем выделить сигнал на фоне свечения неба невозможно.

2. Упругое обратное рассеяние (рэлеевское рассеяние). Его воздействие устраняется применением интерференционного светофильтра или монохроматора.

3. Флуоресценция аэрозолей. В чистом воздухе их роль незначительна.

4. Рассеяние молекулами, находящимися в конденсированном состоянии. Речь прежде всего идет о молекулах H_2O , сосредоточенных в облаках, туманах и дымках.

5. Динамические границы сигнала – зависимость сигнала от удаления рассеивающего источника.

Важным показателем состояния атмосферы служит кислородно-азотный баланс. Его точное измерение может производиться методом КР лазерного излучения, что было показано в [8.12]. По оценкам авторов этой работы метод спектроскопии КР по сравнению с другими методами улучшает чувствительность определения отношения O_2/N_2 на два порядка, ее до 0,3 ppm. Соответственно соотношение CO_2/N_2 определяется вплоть до нижнего предела 0,006 ppm. Указывается на преимущества азотного лазера при таких измерениях.

К концу 60-х годов было показано, что с применением CO_2 лазера надежно определяются содержащиеся в атмосфере молекулы CO , NO , SO_2 и O_3 в концентрациях порядка нескольких ppm вдоль траектории длиной до 1 км. В это же время получил развитие и широкое применение метод дифференциального поглощения и рассеяния (ДПР), позволяющий обходиться без абсолютной калибровки лидарной системы. Метод предполагает использование двух лазерных лучей, один из которых точно настраивается на линию поглощения примеси, а второй имеет длину волны, несколько отличающуюся от первого и попадающую либо на крыло линии поглощения, либо в область, тесно примыкающую к этой линии. Первый луч относительно сильно поглощается атомами (молекулами) примеси, а второй – значительно слабее. Сравнение двух сигналов лидара позволяет определить концентрацию поглотителей вдоль луча вплоть до заданной точки.

Расчетная основа метода ДПР изложена в [2.10, 2.13]. В упрощенном виде концентрация поглотителя $n(R)$ находится из соотношения:

$$\bar{n}(R) = \frac{1}{2(\sigma_1 - \sigma_2) \cdot \Delta R} \ln \left[\frac{P_1(R) \cdot P_2(R + \Delta R)}{P_2(R) \cdot P_1(R + \Delta R)} \right] \quad (8.2)$$

где σ_1, σ_2 - соответственно сечения поглощения на длинах волн λ_1 и λ_2 ; ΔR - небольшой отрезок, по которому производится усреднение; $P_1(R), P_2(R)$ - соответственно число фотонов с λ_1 и λ_2 , рассеянных обратно на расстояние R . Эти две величины (или их отношение) измеряются путем регистрации сигналов рассеянного света от 1-го и 2-го луча приемной системой лидара.

Применению метода ДПР посвящено большое число публикаций, в которых отражаются конкретные приложения метода к определению концентраций различных примесей, содержащихся в атмосфере (кроме перечисленных выше добавляются H_2O, N_2O, C_2H_4). Чаще всего для этих целей используют CO_2 лазеры, в том числе и с удвоением частоты, а также DF-лазеры. Например, в [8.8] описана система с двумя CO_2 лазерами, один из которых генерирует на волне $\lambda_1 = 9505$ нм, а второй - на $\lambda_2 = 9585$ нм. Система предназначалась для контроля содержания озона, ее чувствительность 10^{-5} % на километр. В работе [8.9] использованы два DF-лазера с соответствующими длинами волн $\lambda_1 = 3890,3$ и $\lambda_2 = 3854,8$ нм для определения концентрации N_2O .

Однако, в некоторых частных приложениях удается обойтись одним лазером, используя зеемановское расщепление линии генерации. Так, в [8.10] описана установка для измерения концентрации атмосферного метана, в которой использован He-Ne лазер ($\lambda = 3,39$ мкм) с зеемановским расщеплением линии, два компонента которой разнесены на $\pm 0,055$ см $^{-1}$ относительно центра нерасщепленной линии ($\nu_0 = 2947,91$ см $^{-1}$). Известно, что метан вносится в атмосферу как за счет естественных процессов, так и в результате промышленной деятельности человека. Этот газ сильно поглощает ИК-излучения и при определенных концентрациях он способен вызвать парниковый эффект. Установка предназначалась для локальных измерений, в ней использовалась многопроходная кювета с длиной оптического пути 11,7 м, чувствительность установки оценивается как равная $2 \cdot 10^{-8}$ при усреднении за период 1 с.



Рис.8.3. Схема установки для определения концентрации метана в приповерхностном воздухе.
1- He-Ne лазер; 2- полупрозрачное зеркало; 3- отражающее зеркало; 4- вращающийся полудиск; 5- сравнительная кювета; 6- измерительная кювета; 7- фотоприемник; 8- блок обработки и записи.

Еще раньше появилось описание созданной в МИФИ установки для анализа методом ДПР присутствия в воздухе углеводородов группы метан-декан [8.11]. Принципиальная схема приведена на рис.8.3. В ней использован He-Ne лазер $\lambda_0 = 3,3922$ мкм. Механический модулятор (4) попеременно прерывал своим полудиском луч, заставляя его со сдвигом проходить либо через основную, либо через сравнительную кювету с частотой 100

Гц. Благодаря зеемановскому расщеплению обеспечивалось сравнение поглощения в обеих средах на длине волны поглощающей линии метана и на близкой к ней длине волны. Коэффициент поглощения в линиях углеводородов типа метан-декан колеблется в пределах $(7 \div 23) \cdot 10^{-5}$ см $^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$. При наличии в измерительной кювете углеводорода интенсивность объединенного пучка будет пульсировать с амплитудой ΔI , пропорциональной концентрации анализируемой примеси. Чувствительность прибора по метану оценена равной $0,3 \cdot 10^{-5}$ % при среднем фоновом содержании метана $2 \cdot 10^{-4}$ %. Созданный по схеме рис.8.3 трассовый анализатор "луч-2" автономного непрерывного измерения среднего содержания метана в открытом воздухе на трассах протяженностью от 10 до 100 м с целью обнаружения кор-

реляции между аномально высоким фоном метана в атмосфере и подвижками земной коры. Получены обнадеживающие результаты, позволяющие надеяться на то, что рост содержания метана является предвестником землетрясения.

Достаточно широко применяются дистанционные лазерные измерения вертикального профиля водяного пара в атмосфере. Первые такие измерения методом ДПР описаны в [8.13] с установкой, в которой использован рубиновый лазер. Другое приложение лазерного зондирования – измерения концентрации натрия в верхних слоях атмосферы, проводимое с поверхности Земли методом резонансной флуоресценции. Для этой цели использовались мощные перестраиваемые лазеры на красителях с накачкой импульсными лампами. Первые измерения такого рода описаны в [8.14]. Интерес к исследованию содержания натрия в верхних слоях атмосферы вызван тем обстоятельством, что, судя по имеющимся данным, его источником являются метеориты. Так, во время максимума метеоритного дожда Геменидов в ночь с 13 на 14 декабря 1971 года наблюдалось четырехкратное увеличение концентрации натрия в разреженных слоях атмосферы. В этих наблюдениях использовался лазер на родамине 6G с выходной мощностью 0,5 Дж за 300 нс на длине волны 589 нм при ширине спектральной линии менее 0,005 нм.

При использовании резонансной флуоресценции в работе лидара лазер настраивался на длину волны линии поглощения атома или молекулы исследуемой присадки. Под действием лазерного облучения возникает флуоресценция соответствующих молекул, ее свечение собирается приемным телескопом, регистрируется временная зависимость обратного флуоресцентного рассеяния и определяется профиль концентрации поглощения вдоль трассы. Сечения флуоресценции для колебательно-вращательных линий молекул лежат в пределах от 10^{-13} до 10^{-18} см²/ср, что на много порядков больше, чем при комбинационном рассеянии света.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из рассмотренных в данном обзоре оптических методов анализа химического состава газов только абсорбционная спектроскопия успешно решает свои задачи с использованием традиционных источников света – ламп с полым катодом, газоразрядных ламп и ВЧ-индукционных ламп. развитие и успешное применение на практике всех других методов стало возможным благодаря появлению лазеров с их уникальными свойствами. Но и в абсорбционной спектроскопии часто прибегают к использованию лазеров, что повышает чувствительность метода, а для дистанционного зондирования только лазерные системы обеспечивают успешную работу соответствующей аппаратуры.

Широкомасштабное использование лазеров в спектральном химическом анализе ставит перед исследователями ряд нелегких задач. Прежде всего возникают трудности, связанные с высокой стоимостью лазерных установок, с повышенными требованиями к квалификации обслуживающего персонала, с надежностью и стабильностью работы таких систем. Дальнейший прогресс в этой области будет зависеть от совершенствования лазеров, снижения их стоимости и упрощения эксплуатации.

Как видно из обзора, отдавать особое предпочтение одному из рассмотренных методов нет оснований, каждый из них в силу своих достоинств и недостатков имеет свою область применений, где он оказывается предпочтительнее. Многие решаются уровнем технической обеспеченности той или иной методики. Так, атомная абсорбционная спектроскопия первая вышла на арену практического применения и в настоящее время она более других методов обеспечена разработанной аппаратурой и промышленными приборами. Более молодые методы переживают стадию лабораторного применения, связанную с созданием уникальных исследовательских установок, их техническая обеспеченность оставляет желать лучшего.

Таким образом, можно сделать вывод, что оптические методы химического анализа газовых сред являются весьма перспективными, они способны решать задачи, не доступные для классических методов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- 2.1. Львов В.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966
- 2.2. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.М. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976
- 2.3. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия (пер. с англ. под ред. В.В.Львова) М.: Мир, 1976
- 2.4. Спектроскопические методы определения следов элементов (под ред. Дж. Вайнфорднера) М.: Мир, 1979
- 2.5. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.В. Методы спектрального анализа. М.: Изд. МНУ, 1990
- 2.6. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектро-химический анализ. М.: Химия, 1982
- 2.7. Молекулярно-абсорбционный анализ. Свердловск, 1988
- 2.8. Лазерный абсорбционный анализ и его приложения. М.: Энергоиздат, 1982
- 2.9. Зайдель А.Н. Атомно-флуоресцентный анализ. Физические основы метода. М.: Наука, 1980
- 2.10 Аналитическая лазерная спектроскопия (под ред. Н. Ометто) М.: Мир, 1982
- 2.11 Курейчик К.П. Импульсная атомная спектроскопия. Минск, "Университетское", 1989
- 2.12 Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск, Наука, 1990
- 2.13 Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов. М.: Мир, 1986
- 2.14 Reid J., Shewchun J., Garside B.K., Ballik E.A. Appl. Opt., 1978, v.17, p.300
- 2.15 May R.D., Webster C.R., J. Geophys. Res. D, 1989, v.94, N 13, p.16343
- 2.16 Forrest C.T., Appl. Opt., 1980, v.19, p.2094
- 2.17 Hieftje, Copeland Th.R., Anal. Chem., 1978, v.50, N 5,
- 2.18 Horlick G. Anal. Chem. 1980, v.52, p.290R
- 3.1. Hansch T.W., Shavlow A.L., Toschek P.E., IEEE J. Quantum Electron., 1972, v. QE-8, p. 802
- 3.2. Horlick G., Codding E.G., Anal. Chem. 1974, v. 46, p.133
- 3.3 Atkinson G.H., Laufer A.H., Kurilo M.G., J.Chem. Phys., 1973, v.59, p.350
- 3.4. Антонов Б. Н., Колюшников В.Г., Мироненко В.Р. Квантовая электроника, 1975. т. 2, № 11, с.175
- 3.5. Atkinson G.H., Heimlick T.N., Shugler M.W. J.Chem.Phys., 1977, v.66, p.5005
- 3.6. Konjevic N., Kokovic M. Spectroscopy Lett., 1977, v.7, N 12, p.615
- 3.7. Балакин В.А. и др. в Сб. Лазерный абсорбционный анализ и его приложения (под ред. А.И. Попова) М.: Энергоиздат, 1982, с.17
- 4.1. Winefordner J.D., Vickers T.J., Anal.Chem., 1964, v.36, p.161
- 4.2. Зайдель А.Н. Атомно-флуоресцентный анализ, Л.: Химия, 1983
- 4.3. Wehry E.L, Anal.Chem. 1986, v.58, N 5, p.p.13R – 33R
- 4.4. Schulman S.G., in Molecular luminescence spectroscopy methods and applications, Part 1. Wiley, N.Y. 1985
- 4.5. Muller J.N., Analyst, 1984, v.109, p.191
- 4.6. Wright J.C., in Laser applications in chemistry, Plenum. N.Y., 1984, p.67
- 4.7. Baronavski A.P., McDonald J.R. Appl. Opt., 1977, v.16, p.1897
- 4.8. Green R.B., Travis J.C., Keller R.A., Anal.Chem., 1976, v.48, p.1954
- 4.9. Omenetto N., Hart L.P., in netti P. Winefordner J.D., Spectrum Acta, 1973, v.288, p.301
- 4.10 Perry J.A., Bryant M.F., Malmstadt H.B., Anal.Chem., 1977, v.49, p.1704
- 4.11 Richardson J.H., George S.M., Anal.Chem., 1978, v.50, p.616
- 4.12 Lakowich J.R. Principles of fluorescence spectroscopy, Plenum, N.Y., 1983
- 4.13 Finazzi-Agro A., Avigliano L., Life Chem.Rep., 1984, v.2, p.97- 139
- 4.14 Richardson J.H., Anal. Biochem., 1977, v.83, p.754
- 4.15 Richardson J.H., Ando H.E., Anal.Chem., 1977, v.49, p.955

- 5.1. Schenck P.K./, Mallard W.G., Travis J.C., Smyth K.C., J.Chem.Phys., 1978, v.69, p.5147
- 5.2. van Dijk C.A., Alcemade C.Th.J., Zeegers P.J., Appl. Spectrosc., 1978, v.32, p.189
- 5.3. van Dijk C.A., Zeegers P.J., Nienhuis G., Alcemade C.Th.J., J. Quantum Spectros. Rad. Transfer, 1978, v.20, p.55
- 5.4. Turk G.C., Mallard W.G., Schenck P.K., Smyth K.C., Anal.Chem., 1979, v.51, p.2408
- 5.5. Antonov E.N., Knyasev I.N., Letokhov V.S., Matink V.M., Movshev V.G., Potapov V.K. Opt.Lett., 1978, v.3, p.37
- 5.6. Brophy J.H., Rettner C.T., Opt.Lett., 1979, v.4, p.337
- 5.7. Frueholz R., Wessel J., Wheatley E., Anal.Chem., 1980, v.52, p.281
- 6.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях (под ред. А. Вебера), М.: Мир, 1982
- 6.2. Гилсон Т., Хендра П., Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния. в химии, М.: Мир, 1973
- 6.3. Черлоу Дж.М., Порто С.П.С. в кн. Лазерная спектроскопия атомов и молекул, М.: Мир, 1979, с.293
- 6.4. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.В., Степанов Б.И., Колебания молекул, М.: Наука 1972
- 6.5. Конингстайн И., Введение в теорию комбинационного рассеяния света, М.: Мир, 1975
- 6.6. Tolles W.M., Nibler J.W., Donald J.R., Harvey A.B., Appl. Spectroscopy, 1977, v.31, p.253
- 6.7. Harvey A.B., Nibler J.W., Appl. Spectroscopy Rev., 1978, v.6, p.329
- 6.8. Druet S., Taron J-P, in Chemical and Biochemical Application of Lasers, Academic Press, N.Y., 1979, p.13
- 7.1. Pao Y.H., Optoacoustic Spectroscopy and Detection, Academic Press, N.Y., 1977
- 7.2. Forbes Dewey C., Jr., Impact of Laser in Spectroscopy, Proc. Sos. Photo-Opt. Instr., Eng., 1974, p.13
- 7.3. Rosenwaig A., Anal.Chem., 1975, v.47, p.592A
- 7.4. Dewey C.F. Jr., Kamin R.D., Hackett C.E., Appl.Phys.Lett., 1973, v.23, p.633
- 7.5. Claspy P.C., Ha C., Pao Y.H., Appl.Opt., 1977, v.16, p.297
- 7.6. Angus A.M., Marinero E.E., Colles M.J., Opt.Comm., 1975, v.14, p.223
- 7.7. Kreuser L.B., Kenyon N.D., Patel C.K.N., Science, 1972, v.172, p.347
- 7.8. Kreuser L.B., Patel C.K.N., Science, 1971, v.173, p.45
- 7.9. Kreuser L.B., J.Appl.Phys., 1971, v.42, p.2934
- 7.10 Анзин В.Б., Глушков М.В., Жаров В.П., Косичкин Ю.В., Шайдуров В.О., Широков А.М., Квантовая электроника, 1975, т.2, с.1403
- 7.11 Kamm R.D., J.Appl.Phys., 1976, v.47, p.3550
- 7.12 Claspy P.C., Pao Y.H., Kwong S., Nodov E., Appl.Opt., 1976, v.15, p.1506
- 8.1. Лазерный контроль атмосферы (под ред. Э.Д. Хинкли) М.: Мир, 1979
- 8.2. Mayer A., Comeda J., Charpentier H., Jaussand C., Appl.Opt., 1978, v.17, p.391
- 8.3. Chaney L.W., Rickel D.G., Russwarm G.M., McClenny W.A., Appl.Opt., 1979, v.18, p.3004
- 8.4. Reid J., El-Sherbiny M., Garside B.K., Ballik E.A., Appl.Opt., 1980, v.19, p.3349
- 8.5. El-Sherbiny M., Ballik E.A., Shewchun J., Garside B.K., Reid J., Appl.Opt., 1979, v.18, p.1198
- 8.6. Kobayasi T., Inaba H., Proc. IEEE, 1970, v.5B, p.1568
- 8.7. Pourney J.C., Renaut D., Orszag A., Appl.Opt., 1979, v.18, p.1141
- 8.8. Asai K., Itabe T., Igarashi T., Appl.Phys.Lett., 1979, v.35, p.60
- 8.9. Altmann J., Lahmann W., Weitkamp C. Appl.Opt., 1980, v.19, p.3453
- 8.10 McManus J.B., Kebabin P.L., Koll C.E., Appl.Opt., 1989, v.28, p.5016
- 8.11 Баллод Л.А. и др. в Сб. Лазерный абсорбционный анализ и его приложения

(под ред. А.И. Попова) М.: Энергоиздат, 1982

8.12 Schwiessow R.L., Derr V.E., Geophys.Res., 1970, v.75, p.1629

8.13 Schotland R.M., Proc. 4-th Symp. on Remote Sensing of the Environment; April
12 – 14, 1966. Univ. of Michigan, Ann Arbor (1966) p.p. 273 – 283

8.14 Bowman M.R., Gibson A.J., Sondford M.C.W., Nature, 1969, v.221, p.456