

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

ОШЕМКОВ Сергей Викторович

Лазерно-плазменные методы спектрального анализа

Специальность 02.00.02 - аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук



Санкт-Петербург  
2004

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте физики  
Санкт-Петербургского государственного университета

Научный консультант: доктор технических наук,  
профессор Петров Аркадий Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Кузяков Юрий Яковлевич

доктор физико-математических наук,  
профессор Танеев Александр Ахатович

доктор технических наук  
Бсгак Олег Юрьевич

Ведущая организация! Институт спектроскопии РАН;

Защита состоится «17», июня 2004 г. в 17 часов на заседании  
диссертационного совета Д-212.232.37 по защите диссертаций на соискание ученой  
степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по  
адресу: 199134 Санкт-Петербург, Университетская набережная, дом 7/9, Санкт-  
Петербургский государственный университет, в Большой химической аудитории  
Менделеевского центра.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке *ул.* А.М.Горького  
Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199134 Санкт-  
Петербург, Университетская наб., д. 7/9.

Автореферат разослан «11», июня 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



А.Г.Папсуева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы улучшения аналитических характеристик и расширения аналитических возможностей методов спектрального анализа обусловлена непрерывно возрастающими требованиями к методам аналитического контроля в производстве высокочистых веществ и материалов, разведке полезных ископаемых, охране окружающей среды и других отраслях научно-технической деятельности. На решение этой проблемы большое влияние оказало появление и разработка различных типов лазеров. К началу выполнения данной работы (в середине 70-х г.г.) было показано, что использование лазерного излучения как для нагрева и испарения образцов, так и на стадии получения аналитического сигнала позволяют на качественно новом уровне решать ряд важнейших аналитических проблем, среди которых необходимо выделить детектирование сверхнизких концентраций и сверхмалых количеств элементов в газовой фазе, а также исследование локального распределения определяемых примесей по поверхности и в приповерхностных слоях твердых образцов. Вместе с тем, те принципиальные возможности, которые предоставляет использование лазеров при решении аналитических задач, были к середине 70-х г.г. реализованы еще в малой степени как в отношении круга анализируемых объектов и достигнутых характеристик известных методик, так и в части разработки новых аппаратурно-методических схем. В частности, не были исследованы аналитические возможности комбинированных методов, основанных на неселективном (для целей атомизации образцов) или селективном (для получения аналитического сигнала) лазерном воздействии на анализируемую пробу в сочетании с плазменной пробоподготовкой или плазменным возбуждением и детектированием аналитического сигнала. В то же время, очевидно, что такие методы должны обладать, значительными преимуществами перед существовавшими на тот момент методами лазерного спектрального анализа в смысле улучшения аналитических характеристик методов, расширения круга определяемых элементов и анализируемых веществ, а следовательно, и круга решаемых научных и прикладных задач.

Реализация этих преимуществ лазерно-плазменных методов спектрального анализа и определяет актуальность данной работы.

Цель работы, в соответствии с вышеизложенным, состояла в разработке методических и инструментальных основ комбинированных методов лазерно-плазменного спектрального анализа, основанных как на неселективной лазерной атомизации твердого вещества в сочетании с традиционными методами регистрации аналитических спектров, так и на резонансном воздействии лазерного



излучения на газообразную пробу в парогазовой фазе в сочетании с предварительной плазменной пробоподготовкой.

Исходя из этого, работа планировалась и развивалась в двух направлениях.

Первое направление связано с возможностью испарения и атомизации всего образца или его исследуемой части при фокусировке на его поверхности достаточно мощного лазерного излучения, сопровождаемого образованием плазменного факела. При этом воздействие лазерного излучения на анализируемый образец носит неселективный характер (в первом приближении не зависит от длины волны генерации) и служит только для перевода образца в парогазовую фазу, которая анализируется методами плазменной эмиссионной или абсорбционной, спектроскопии. К главным несомненным преимуществам спектроаналитических методов с лазерной атомизацией пробы перед традиционными методами спектрального анализа следует отнести, во-первых, стерильность пробоотбора, во-вторых, возможность анализа непроводящих проб и, в-третьих, возможность получения информации о распределении определяемого элемента по поверхности и объему образца.

Второе направление основано на селективном взаимодействии атомов определяемого элемента или детектируемых молекул с лазерным излучением в парогазовой фазе и измерении аналитического флуоресцентного сигнала, индуцированного этим взаимодействием в сочетании с различными плазменными способами перевода анализируемой пробы в парогазовую фазу. Благодаря высокой спектральной яркости излучения современных лазеров, а также возможности плавной перестройки длины волны генерации, позволяющей настроиться в резонанс с переходом в спектре определяемого элемента и тем самым осуществить его селективное взаимодействие с полем световой волны, удается существенно улучшить отношение полезного аналитического сигнала к шуму и, следовательно, значительно снизить пределы обнаружения.

Для достижения поставленной цели были выполнены следующие исследования и разработки:

- разработан и создан ряд установок, включающих импульсные и непрерывные, перестраиваемые и одночастотные лазеры с различной мощностью, длиной волны и длительностью излучения; фотометры для измерения аналитических сигналов эмиссии и абсорбции в парах и газах, образованных при лазерной атомизации твердой пробы, и стробируемые регистрирующие приборы для измерения и обработки сигналов флуоресценции, индуцированной импульсным лазерным излучением; устройства для сканирования образцов при их лазерной атомизации, для электротермической атомизации пробы, для непрерывного и импульсного

электроразрядного возбуждения газов и ряд других вспомогательных элементов, обеспечивающих функционирование экспериментальных установок;

- установлены особенности взаимодействия мощного (как импульсного, так и непрерывного) лазерного излучения с различными классами твердых веществ с целью выбора оптимальных условий их атомизации;

- установлены особенности сочетания атомизации и пробоподготовки газообразных, жидких и твердых образцов в плазме различных типов (газоразрядная, лазерно-искровая, термическая) с лазерным возбуждением флуоресценции определяемых элементов;

- исследованы возможности применения корреляционных методов коррекции аналитического сигнала для улучшения точности разработанных методов лазерно-плазменного анализа;

- исследована кинетика полезного сигнала и фона при импульсной атомизации в плазме (импульсная лазерная абляция, лазерная искра, импульсный разряд в газе, импульсный горячий полый катод) с целью улучшения отношения сигнала к фону и снижения пределов обнаружения.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые:

- показана возможность локального и послойного спектрально-изотопного определения азота, водорода и углерода в твердых веществах, основанного на лазерном испарении материала образца с последующим эмиссионным спектральным анализом изотопного состава газообразующих элементов в плазме высокочастотного разряда;
- предложен ряд новых аналитических методов:
- атомно-абсорбционный метод исследования профиля концентрации определяемых элементов вдоль, заданного направления на поверхности пробы с использованием для сканирующей атомизации твердых проб атомизатора непрерывный лазер - пламенная плазма"
- лазерно-флуоресцентный метод получения информации о распределении определяемого элемента в приповерхностных слоях и по объему анализируемого твердого образца, основанный на его локальном или послойном лазерном испарении;
- лазерно-флуоресцентный метод определения примесей металлов в газах, основанного на атомизации металлсодержащих примесей в плазме лазерно-искрового разряда;
- лазерно-флуоресцентный метод определения газообразных примесей в газах при прямом лазерном возбуждении флуоресценции и в сочетании с плазмохимической пробоподготовкой определяемой примеси, а также метод определения трудновозбудимых газообразных примесей в газах,

основанный на сочетании лазерного возбуждения флуоресценции определяемого элемента с его предварительным возбуждением в плазме высокочастотного или импульсного разряда;

метод определения низких концентраций паров металлов в газовой фазе, основанный на сочетании лазерной флуоресценции определяемого элемента с его предварительной атомизацией в электротермической плазме графитовой кюветы;

- лазерно-флуоресцентный метод определения низких концентраций металлов в растворах и порошковых пробах при их атомизации в плазме импульсного горячего полого катода.

Способ анализа с применением комбинированного атомизатора "непрерывный лазер - пламя", способ с использованием сочетания электроразрядного предвозбуждения определяемого элемента с лазерной; накачкой его флуоресценции, а также способы повышения точности анализа этих методов и метода, основанного на сочетании лазерного испарения проб в вакуум с последующим лазерно-флуоресцентным детектированием сигнала защищены авторскими свидетельствами на изобретения.

Практическая значимость работы. Разработанные методики использовались в машиностроении для определения газонасыщения металлов при их резке и сварке (ЦНИИ технологии судостроения); в производстве полупроводниковых модулей - для контроля газосодержания в исходных материалах и готовых изделиях (ГСКБ; ТФП); в производстве газов высокой чистоты — для определения примесей в чистых газах (ВНИИ гелиевой техники); в поисковой геологии - для анализа шлифов и кернов буровых скважин (ВИТР), в исследовании конструкционных свойств материалов (ЦНИИ КМ "Прометей").

Материалы диссертации использованы в учебном процессе при создании и совершенствовании, курсов лекций по лазерной аналитике для студентов физического факультета СПбГУ.

Автор защищает:

1. Новые методы лазерно-плазменного анализа газообразных, твердых и жидких проб, перечисленные выше в п. "Научная новизна".
2. Схемные и аппаратные решения, включающие в себя экспериментальные установки и макеты приборов для реализации методов лазерно-плазменного анализа.
3. Способы снижения пределов обнаружения лазерно-плазменных методов анализа, основанные на временной селекции полезного сигнала и фона.

Вклад автора в разработку проблемы. Постановка, задачи, создание экспериментальных установок, экспериментальные исследования, обработка и интерпретация результатов выполнены лично автором либо при его непосредственном участии. На различных стадиях в исследованиях принимали участие сотрудники и аспиранты лаборатории спектрального анализа НИИФизики СПбГУ Е.И.Ашихмина, В.В.Безуленко, АЛ.Большаков, Н.В.Головенков, О.Н.Ежов, Б.Р.Кано, А.С.Крылов, О.С.Лунев, Н.М.Орлова, Г.В.Скворцова, О.В.Хаит, а также сотрудники ВИТР (С.-Петербург) Е.О.Артамонова и Н.Н.Гулецкий, ЦНИИКМ "Прометей" (С.-Петербург) Т.А.Доброва и А.М.Немец, кафедры аналитической, химии ННГУ (Н.-Новгород) Д.Е.Максимов и А.Н.Рудневский, ИХС РАН (СПетербург) И.Б.Горнушкин и В.Е.Евтихеев. Всем им автор выражает искреннюю благодарность. Особую благодарность выражаю проф. А.А.Петрову - научному консультанту работы.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Республиканском научном семинаре по атомному спектральному анализу (Минск, 1978); Всесоюзных конференциях по новым методам спектрального анализа и их применениям (II - Иркутск, 1981; III - Запорожье, 1987); V Всесоюзной конференции по новым методам исследования и определения газов в металлах и неорганических материалах (Ленинград, 1979); Всесоюзных Съездах по спектроскопии (XIX - Томск, 1983; XX - Киев, 1988; XXI - Звенигород, 1993); Всесоюзных конференциях по методам - получения и анализа высокочистых веществ (VII - Горький, 1985; VIII - Горький, 1988; X - Н.Новгород, 1995; XI - НЛовгород, 2000); XI Национальной конференции по атомной спектроскопии с международным участием (Варна, 1986); Y Всесоюзной конференции по методам определения и исследования газов в неорганических материалах (Москва, 1988); XXVI Международном коллоквиуме по спектроскопии (София, Болгария, 1989); Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (1990 - St. Petersburg, USA; 1994 - San Diego, USA); XI Conference on analytical atomic spectrometry with international participation (Moscow, USSR, 1990); International Conference Analytiktreffen-90 (Noibrandenburg, DDR, 1990); II Всесоюзной конференции по анализу неорганических газов (Ленинград, 1990); European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Dortmund, Germany, 1991); I International Conference "Priority Trends in Scientific Instrumentation" (Leningrad. 1990); III Региональной конференции "Аналитика Сибири-90", Иркутск, 1990; European Quantum Electronics Conference (Edinburgh, GB, 1991); International Conference "Laser M2P" (II - Grenoble, France, 1991; III - Lyon, France, 1993); East European Furnace Symposium (Warsaw, Poland, 1994); Conference, on Lasers and Electrooptics CLEO-95 (Baltimore, USA, 1995); Международной конференции "Импульсные лазеры на переходах атомов и

молекул" ИЛПАМ-95 (Томск, 1995); Международной конференции по физике низкотемпературной плазмы (Петрозаводск, 1995); Международной конференции "Laser Engineering and Applications" (С.-Петербург, 1997); Международной конференции "Лазерная оптика" (С.-Петербург, 1998, 2000); Всероссийском симпозиуме "Лазерная диагностика и аналитика в науке и технологиях" (С.-Петербург, 2000); Всероссийской конференции "Актуальные проблемы аналитической химии" (Москва, 2002), Первой Всероссийской конференции "Аналитические приборы" (С.-Петербург, 2002), Международной конференции "Lasers, Applications and Technologies" (Москва, 2002) и других конференциях, а также неоднократно докладывались на Московском коллоквиуме по спектральному анализу.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 98 работ, в том числе 4 изобретения и 46 статей в международных и отечественных журналах и сборниках.

Структура диссертации. Работа состоит из введения, 9 глав основного текста, заключения, приложения и библиографического списка, включающего 278 наименований. Работа изложена на 327 листах машинописного текста, содержит 88 рисунков и 31 таблицу.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается выбор темы, перечисляются решаемые в работе задачи и кратко излагаются основные ее результаты.

Часть I диссертации посвящена исследованию возможностей плазменно-лазерных методов анализа на основе применения импульсного и непрерывного лазерного излучения для атомизации анализируемых проб.

В первой главе приведен обзор литературы по применению лазерной атомизации в аналитической спектроскопии и на этой основе сформулированы задачи первой части работы.

Вторая глава посвящена исследованию возможностей применения импульсного и непрерывного лазерного излучения для спектрально-изотопного определения газообразующих элементов (азота, водорода и углерода) в твердых веществах. Основное преимущество использования лазерного нагрева и испарения в схеме спектрально-изотопного определения газообразующих примесей в металлах заключается в возможности проведения локального и послойного анализа, а также в возможности анализа микропроб.

Для нагрева проб использовалось излучение импульсного или непрерывного лазера, а для возбуждения аналитического спектра и проведения изотопного анализа по эмиссионному спектру применялась плазма высокочастотного безэлектродного разряда.



Экспериментальная установка включала традиционные для спектрально-изотопного метода вакуумную часть и блок фотоэлектрической регистрации, а также лазерный блок, основным элементом которого являлся импульсный лазер на неодимовом стекле ГОС-1001 с длительностью импульса  $\sim 1$  мс и энергией до 300 Дж. Введение в схему спектрально-изотопного метода импульсного лазера имеет две основные особенности. Первая связана с необходимостью проведения изотопного анализа, микроколичеств газов, поскольку количество газа, экстрагированного из образца, может составлять  $\sim 10^3$  мл и менее. Вторая особенность обусловлена локальностью и кратковременностью лазерного воздействия на образец. На этом этапе аналитической процедуры могут возникать ошибки: анализа, связанные с взаимодействием продуктов лазерного факела с исходным изотопосодержащим газом, а также за счет неверного определения массы металла, газ из которой принимает участие в изотопном обмене.

Проведение изотопного анализа микроколичеств азота, водорода и углерода осложняется искажающим влиянием эффектов "памяти" и "холостого сигнала" разрядной трубки. Применявшиеся нами методические приемы тренировки разрядной трубки и экстраполяции зависимости относительной интенсивности изотопных компонент от времени к моменту зажигания) разряда позволили определять изотопный состав азота, углерода и водорода с приемлемой для спектрально-изотопного метода в целом относительной погрешностью  $\sim 0,1$  из количеств газов  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  мл, соответственно.

Исследование особенностей изотопного обмена и анализ источников ошибок при лазерном воздействии на образец позволили сделать следующие выводы.

Анализ сорбционно-активных металлов (Ti, Zr и т.п.) в рамках лазерного варианта спектрально-изотопного метода невозможен. В этом случае при лазерном воздействии на образец в атмосфере изотопосодержащего газа происходит его значительное и маловоспроизводимое поглощение продуктами лазерного факела. В традиционных вариантах спектрально-изотопного метода с индукционным или термическим нагревом пробы влияние "сорбционного эффекта" нивелируют путем выбора температурного режима нагрева пробы или применением ванны, что приводит к уменьшению количества возгонов. В лазерном варианте метода возгоны присутствуют принципиально, и "сорбционный эффект" не позволяет создать методики с удовлетворительными метрологическими характеристиками.

Для сорбционно-неактивных веществ (стали, полупроводники и т.п.) влияние сорбции на возгонах отсутствует и их анализ возможен. Установлено, что наилучшая правильность (относительная погрешность  $\sim 0,1$ ) определения азота и водорода достигается при воздействии на анализируемый образец серией лазерных импульсов относительно малой энергии 10-50 Дж (режим многоимпульсной

экстракции). При этом, во-первых, каждый последующий импульс снимает расплав, остающийся на образце после предыдущего импульса, что приводит к уменьшению ошибки анализа, связанной с некорректным учетом массы образца, газ из которой участвует в изотопном разбавлении. Во-вторых, экстракция в каждом импульсе малой ( $\Delta t = 1$  мг) массы позволяет избежать поступления в факел материала образца в виде крупнодисперсных капель, что обеспечивает условия для полного выделения газа из экстрагированного вещества и тем самым - полноту изотопного разбавления в газовой фазе.

Определение углерода возможно только с помощью эталонных образцов, поскольку углерод не является газообразным элементом и для него не удается реализовать условия полноты изотопного обмена.

Пределы обнаружения азота, водорода и углерода составляют газов  $5 \cdot 10^4$ ,  $2 \cdot 10^3$ ,  $2 \cdot 10^2$  % масс, соответственно, при массе экстрагированного металла  $\sim 5$  мг и определяются чувствительностью спектроскопической методики (азот) или флуктуациями поправки холостого опыта (углерод, водород).

Исследованы также - возможности применения: непрерывного: лазерного излучения для нагрева проб при спектрально-изотопном определении газообразующих примесей в геологических пробах. В этом случае использовалось излучение непрерывного лазера на  $\text{CO}_2$  мощностью до 25 Вт. Исследования проводились применительно к углероду. Исследованы кинетика и полнота изотопного обмена в системах  $\text{CO}_2$  - карбонаты ( $\text{CaCO}_3$ ), карбиды ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ), в виде которых углерод чаще всего входит в состав горных пород, а также на образцах гранодиорита с известным содержанием углерода. Установлено, что при плотности мощности лазерного излучения  $W_s = 3 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> полное уравнивание происходит за 5-7 минут. Предел обнаружения методики лимитируется флуктуациями холостой поправки и составляет  $10^{-2}$  % масс. Воспроизводимость определений изменяется от  $S_r = 0,05-0,07$  при концентрациях  $10^{-1}$  % масс до  $S_r = 0,3$  вблизи предела обнаружения. Локальность определяется размером зоны поражения и составляет  $\sim 1$  мм.

Разработанные методики использовались для определения газонасыщения металлов при их резке и сварке, а также в производстве - полупроводниковых модулей для контроля газосодержания исходных материалов и готовых изделий.

Третья глава диссертации посвящена изучению аналитических возможностей комбинированного атомизатора «непрерывный лазер - пламя» и его применению для атомно-абсорбционного анализа геологических проб.

Идея метода состоит в следующем: под действием непрерывного лазерного излучения вещество пробы испаряется и попадает в пламя газовой горелки, которое переносит вещество в аналитическую зону атомно-абсорбционного

## И

спектрофотометра. Атомизация пробы сфокусированным непрерывным лазерным излучением, когда испарение пробы носит "плавный" характер, без взрывообразного выноса экстрагированной массы, приводит к снижению пределов обнаружения по сравнению с методами, базирующимися на импульсной лазерной абляции проб за счет увеличения степени атомизации экстрагированного вещества. Концентрация искомого элемента определяется - по градуировочному графику, построенному по эталонам с близким к исследуемым образцам матричным составом. Исследование распределения элемента по образцу обеспечивается перемещением образца: относительно лазерного луча с одновременной регистрацией сигнала. Таким образом, метод объединяет преимущества лазерной атомизации - отсутствие пробоподготовки и возможность исследования распределения элементов по образцу с такими достоинствами атомно-абсорбционного метода, как высокая селективность, низкие пределы обнаружения, надежность результатов и сравнительно низкая стоимость аппаратуры.

Эксперименты по исследованию возможностей предложенной аналитической схемы, проводились на установке, состоящей из атомно-абсорбционного спектрофотометра и комбинированного атомизатора «непрерывный лазер - пламя». В качестве источников непрерывного лазерного излучения использовались лазеры на алюмоиттриевом гранате с неодимом ЛТН-102 (мощность излучения до 120 Вт) и ЛТН-103А (до 250 Вт). Пламенная плазма создавалась игольчатой газовой горелкой на пропан-бутановой смеси. Пламя в такой аналитической схеме защищает продукты лазерной экстракции от взаимодействия с атмосферой и тем самым препятствует деатомизации определяемого элемента. Кроме того, использование переноса испаренного вещества потоком пламени позволяет пространственно отделить аналитическую зону от зоны лазерного разогрева образца и таким образом устранить эмиссионный фон, обусловленный нагретой частью образца.

Аналитические возможности предложенного метода определяются, с одной стороны, температурой нагрева поверхности твердой пробы и интенсивностью испарения вещества под действием сканирующего лазерного излучения, и с другой стороны - условиями получения атомно-абсорбционного сигнала в аналитической зоне в пламени. С целью установления возможностей анализа и оптимизации аналитических условий исследованы особенности взаимодействия непрерывного лазерного излучения с твердыми и порошкообразными пробами - зависимость температуры на поверхности пробы и интенсивности испарения вещества от мощности лазерного излучения и скорости перемещения образца, и условия формирования атомно-абсорбционного сигнала в аналитической зоне - зависимость величины сигнала от скорости потока газа через горелку и от

ориентации пламени относительно оптической оси системы. Проведены также исследования матричного эффекта, в результате которых предложен и проиллюстрирован на примере анализа силикатно-магнетитовых проб корреляционный способ уменьшения влияния состава анализируемой пробы на результаты анализа, основанный на учете вариаций температуры в зоне лазерного воздействия на пробу в зависимости от вариаций состава пробы.

Воздействию непрерывного лазерного излучения подвергались минералы из различных классов: окислы, сульфиды, силикаты, карбонаты, фтораты и т.д. Для исследования и оптимизации условий анализа, а также для построения градуировочных графиков готовились порошковые и таблетированные образцы на основе различных матриц и с известным содержанием определяемых элементов.

Проведенные исследования физических основ метода и его аналитических возможностей позволили разработать и создать опытный образец прибора для сканирующего анализа монолитных геологических проб. Прибор позволяет проводить анализ без предварительной пробоподготовки и получать информацию одновременно по двум поисковым параметрам - среднему содержанию элемента в образце и его распределению по образцу, а также имеет высокую скорость сканирования (2-3 минуты на керн длиной 20-30 см) и высокую производительность - до 100 кернов за смену. Пространственное разрешение сканирующего анализа  $\sim 0,5$  мм. Достигнутые пределы обнаружения ряда элементов Si, Zn, Ag, Bi, Cd, In, Pb находятся в диапазоне от  $110^3$  до  $110^{-3}$  масс. % и не уступают, а иногда и ниже ПО традиционного метода эмиссионного спектрального анализа в дуговом разряде с набивкой пробы в канал угольного электрода. При этом лазерный метод позволяет получать информацию не только об общем содержании определяемого элемента, но и о его распределении по образцу.

Исследована также возможность создания лазерного сканирующего многоэлементного анализатора монолитных геологических проб. С этой целью создан многоэлементный атомно-абсорбционный спектрометр на основе полихроматора с фотодиодной линейкой в качестве фотоприемника и многоэлементных ламп с полым катодом в качестве источника зондирующего излучения. Регистрируемый спектральный диапазон при разрешающей способности 0,7 нм составлял от 200 до 400 нм, где находится большинство резонансных линий атомов металлов. Анализатор автоматизирован на базе персонального компьютера, разработано программное обеспечение для автоматизации его работы. Спектрометр позволяет одновременно определять до пяти элементов и исследовать их распределение по поверхности твердого образца

со случайной погрешностью определений ( $S_r$ ) от 0,1 до 0,3 в зависимости от концентрации определяемого элемента в пробе.

В четвертой главе приведены результаты работы по исследованию аналитических возможностей метода локального и послыонного анализа твердых проб, основанного на импульсной лазерной атомизации проб в вакууме с последующим лазерно-флуоресцентным детектированием элементов в расширяющейся плазме лазерного факела.

Созданный автоматизированный лазерно-флуоресцентный спектрометр обеспечивал импульсное лазерное испарение исследуемой пробы в вакууме, синхронное с испаряющим лазерным импульсом возбуждение лазерной флуоресценции определяемых атомов в расширяющейся лазерной плазме, стробируемую регистрацию флуоресценции и эмиссионного фона плазмы лазерного факела и статистическую обработку результатов с помощью персонального компьютера в режиме "реального времени". Для формирования лазерной плазмы от образца использовался АНТ:Nd<sup>3+</sup> TEM<sub>00</sub> лазер в режиме модулированной добротности. Для исследования пространственно-временной структуры лазерного факела и для выбора оптимальных условий анализа была предусмотрена возможность изменять расстояние между поверхностью образца и зоной возбуждения и регистрации флуоресценции, а также автоматически с помощью ПК устанавливать и изменять величину временного интервала между импульсом испаряющего твердотельного лазера и импульсом возбуждающего флуоресценцию лазера на красителе. Разработано программное обеспечение, позволяющее автоматически учитывать эмиссионный фон плазмы лазерного факела, проводить локальный или послыонный анализ твердых проб, а также исследовать пространственно-временное- распределение плотности атомов в лазерном факеле.

Созданная установка позволяла проводить локальный и послыонный анализ твердых проб при диаметре лазерного кратера от 100 до 500 мкм и глубине поражения от 4 до 100 мкм при плотности мощности лазерного излучения  $10^9$  —  $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> и длительности лазерного импульса 10 нс.

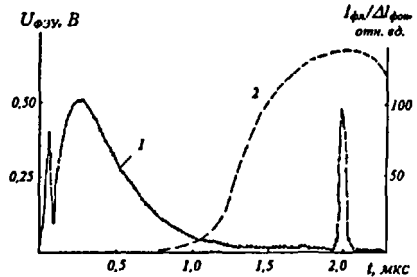
Аналитические возможности данного метода мы исследовали на примере определения микропримесей свинца в сталях и геологических образцах и натрия в монокристаллах бромистого калия.

При лазерно-флуоресцентном анализе твердых проб с их лазерной атомизацией в вакууме фон обусловлен как эмиссией лазерного факела, так и рассеянным в нем возбуждающим лазерным излучением. Особенностью разрабатываемого метода является зависимость величины сигнала и фона от времени задержки между испаряющим лазерным импульсом и зондирующим импульсом лазера на

красителе. С целью оптимизации момента возбуждения и регистрации сигнала флуоресценции мы исследовали кинетику сигнала и фона на разных расстояниях от поверхности мишени. Осциллограмма сигнала с ФЭУ (постоянная времени осциллографа - 50 нс) в случае определения свинца, когда возбуждение флуоресценции проводилось на длине волны 288 нм, а регистрация осуществлялась на смещенном переходе с длиной волны 405 нм, содержит три пика (рис. 1, кривая 1).

Первый из них расположен во временном интервале от начала испаряющего лазерного импульса до 100 нс и обусловлен излучением плотной плазмы, образующейся у поверхности образца во время действия испаряющего импульса. Расширяясь с течением времени, факел достигает зоны возбуждения и регистрации аналитической флуоресценции, и второй пик на осциллограмме связан с эмиссией плазмы лазерного факела, достигающей этой зоны. Третий пик соответствует сигналу флуоресценции, наблюдающемуся в момент генерации лазера на красителе. При этом эмиссионный фон плазмы резко уменьшается за время 1 мкс (отношение интенсивности фона в максимуме при  $t = 0,25$  мкс к его интенсивности при  $t = 1,5$  мкс составляет 40:1). В то же время интенсивность флуоресценции изменяется значительно медленнее, что связано с различием во времени остывания образца и релаксации плазмы лазерного факела.

Аналогичный вид имеет кинетика сигнала и фона в случае определения натрия, когда возбуждение и регистрация флуоресценции проводились на одной и той же длине волны 589,6 нм. Отличие заключается в том, что в этом случае происходит возрастание фона при больших  $t$ , обусловленное возбуждающим лазерным излучением, рассеянным на частичках конденсата, поступающих в аналитическую зону. Однако и в том, и в другом случае область оптимальных задержек момента возбуждения флуоресценции находится в интервале 1,5-2 мкс когда фон достаточно мал, а концентрация атомов в аналитической зоне достаточно высока для получения большого сигнала флуоресценции. Таким образом, быстрое затухание эмиссии лазерного факела с одной стороны, и различие в скоростях распространения атомизированной фазы и частичек конденсата с другой стороны,



**Рис. 1.** Осциллограмма сигнала с ФЭУ на длине волны аналитической флуоресценции (1) и зависимость от времени задержки между атомизирующим импульсом и импульсом лазера на красителе отношения сигнала флуоресценции к величине флукуаций фона плазмы (2).

приводит к образованию временного интервала, наиболее подходящего для возбуждения флуоресценции с максимальным отношением сигнала к фону.

При оптимальном времени задержки пределы обнаружения натрия и свинца составляют  $1,2 \cdot 10^{-6}$  % масс, и  $2 \cdot 10^{-6}$  % масс, соответственно.

Регистрация сигнала флуоресценции от каждого лазерного импульса позволяет проводить измерение послойного содержания свинца в образце. Для исследования возможностей такого послойного анализа нами предварительно исследовались зависимости глубины лазерного кратера на поверхности образца и сигнала флуоресценции от числа лазерных импульсов для образцов с однородным и неоднородным составом приповерхностного слоя. В качестве однородных образцов использовались

пластины из чистого свинца и из стандартных образцов сталей с известным содержанием свинца. В качестве неоднородных образцов использовались образцы сталей с известным содержанием свинца (подложка), на которые лазерной возгонкой в вакууме напылялся слой образца стали с другим, также известным, содержанием свинца. При этом в результате имплантации атомов компонентов напыляемого сплава в подложку на ее поверхности образуется переходный слой с переменным по глубине содержанием свинца. При достаточной толщине напыленного слоя содержание свинца вблизи самой поверхности будет близко к его содержанию в распыляемом образце, а под поверхностью будет изменяться с глубиной, пока не станет равным его содержанию в подложке.

С учетом этих зависимостей были измерены профили концентрации как для однородных, так и для неоднородных образцов. Результаты этих измерений (рис. 2) показывают возможность исследования профиля концентрации свинца в неоднородном образце с разрешающей способностью порядка 10 мкм.

В пятой главе обсуждаются возможности лазерно-искрового определения металлов в технологических газовых средах и в воздухе. Эта проблема имеет

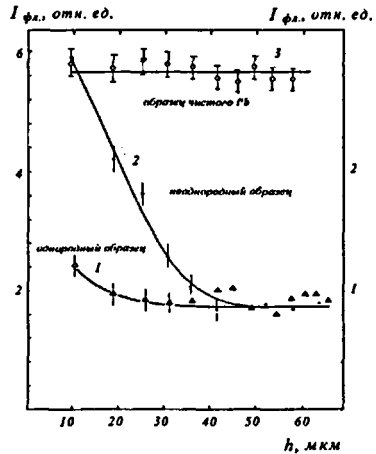


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции от глубины кратера для однородного образца стали  $S_{\text{Pb}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  % масс. (1), неоднородного образца стали  $S_{\text{Pb}} = 4,8 \cdot 10^{-3}$  % масс. (2) и образца чистого свинца (3).

важное значение в технологиях производства высокочистых веществ, а также в экологии.

Одним из методов, позволяющих решать такие задачи, является лазерно-искровой метод анализа с атомно-эмиссионным или атомно-флуоресцентным детектированием. Его главной особенностью является испарение и атомизация металлосодержащих примесей в плазме лазерной искры, инициируемой в результате оптического пробоя сфокусированным лазерным излучением (плотность мощности  $\sim 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>) непосредственно в анализируемом газе, что создает возможность проведения анализа "в реальном времени" при соблюдении стерильности. Особенно перспективным для детектирования низких концентраций примесей металлов в газах при атомизации металлосодержащих соединений и аэрозолей в лазерно-искровой плазме представляется применение высокочувствительного лазерно-флуоресцентного метода. Высокая температура газа, характерная для искровых разрядов (например, в лазерной искре достигающая значений 10000 К и более, во-первых, позволяет рассчитывать на высокую степень атомизации всех, металлосодержащих компонентов газов - как молекулярных, так и аэрозольных, и во-вторых, обеспечивает возбуждение как легко-, так и трудновозбудимых, элементов, что создает предпосылки для создания метода многоэлементного анализа в эмиссионном варианте и для расширения круга определяемых элементов в лазерно-флуоресцентном варианте за счет возможности возбуждения - флуоресценции из возбужденных состояний определяемых элементов.

Созданный лазерный спектрометр состоял из лазерно-искрового атомизатора, лазера на красителе для возбуждения флуоресценции, кюветы с газовой магистралью и регистрирующей системы, позволявшей регистрировать эмиссионные спектры и сигналы флуоресценции. Для инициирования пробоя в анализируемом газе использовались твердотельные лазеры с модулированной добротностью на рубине ОГМ-20 (длительность импульса 30 нс, энергия в импульсе до 0,5 Дж, частота повторения импульсов до 1 Гц) и двухкаскадный ИАГ: Ш<sup>3+</sup> лазер ИЛТИ 407Б (длительность импульса 20 нс и энергия в импульсе до 0,4 Дж), частота повторения до 56 Гц. Флуоресценция возбуждалась излучением лазера на красителе с накачкой излучением азотного лазера АЛ-202 и имевшем ширину линии генерации 0,05 нм. В эмиссионном многоканальном варианте регистрирующая система построена на основе линейки фотодиодов ФППЗ-7Л, имеющей 512 светочувствительных элементов. Во флуоресцентном варианте работа лазеров была синхронизована с помощью специальной схемы, позволявшей варьировать задержку импульса ЛК относительно импульса испаряющего лазера от 1 мкс и более и таким образом зондировать искровой разряд на разных стадиях его развития.



Исследована кинетика интенсивности линии натрия 589,0 нм при введении натрийсодержащего аэрозоля в лазерную искру в воздухе и фона плазмы искры в отсутствие натрия. Наблюдаемое увеличение длительности свечения при введении аэрозоля в лазерную искру связано с временем остывания плазмы до температуры, при которой заселенность уровня натрия  $3^2P_{3/2}$  становится, пренебрежимо малой, и может быть использовано для улучшения отношения сигнал/фон. Однако, применение искры и для атомизации аэрозолей, и для возбуждения спектра эмиссии определяемых примесей не позволяет независимо оптимизировать эти процессы, поскольку и сигнал, и фон возбуждаются одной и той же лазерной - искрой - и поэтому жестко связаны - во - времени. Кроме - того, принципиальным недостатком метода анализа по эмиссионному спектру является низкая эффективность возбуждения аналитических линий, что является существенным ограничением для достижения низких пределов обнаружения. Как; показали наши эксперименты, значительного улучшения отношения сигнал/фон можно добиться, используя для детектирования образующихся в лазерной искре атомов дополнительное лазерное возбуждение флуоресценции. В этих экспериментах лазер на красителе настраивался на линию  $Na\ 3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$  ( $\lambda = 589,6\text{ нм}$ ), а флуоресценция регистрировалась на смещенной линии  $3^2P_{3/2} - 3^2S_{1/2}$  ( $\lambda = 589,0\text{ нм}$ ) с целью уменьшения помех неселективно-рассеянного излучения ЛК. Заселение уровня  $3^2P_{3/2}$  осуществлялось с уровня  $3^2P_{1/2}$  за счет столкновительных процессов ( $AE = 0,002\text{ эВ}$ ).

Иллюстрация принципиальных преимуществ такой комбинированной схемы дана на рис. 3, где представлена осциллограмма сигнала на выходе ФЭУ при возбуждении флуоресценции в послесвечении искрового разряда. Осциллограмма имеет два минимума, первый из которых соответствует сплошному спектру свечения плазмы на длине волны  $Na$  ( $\lambda = 589,0\text{ нм}$ , спектральная ширина щели монохроматора  $0,1\text{ нм}$ ). В этих экспериментах концентрация атомов в зоне искры была настолько мала ( $< 10^{-4}\%$  масс), что эмиссионный сигнал  $Na$  не наблюдался на фоне собственного свечения искры и поэтому не мог быть использован для

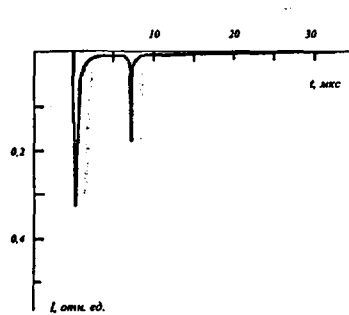


Рис. 3. Осциллограмма сигнала на выходе ФЭУ при возбуждении флуоресценции в послесвечении искрового разряда.

аналитических целей. В то же время амплитуда второго минимума, соответствующего флуоресценции атомов Na, возбуждаемой излучением лазера на красителе, достаточно велика, и свечение плазмы не мешает регистрации флуоресцентного сигнала.

Оценки пределов обнаружения метода применительно к определению натрия в воздухе дают  $10^{-4}$  и  $10^{-6}$  % масс, в эмиссионном и флуоресцентном вариантах, соответственно.

Таким образом, можно утверждать, что использование импульсной бестоковой лазерно-искровой плазмы для атомизации металлов в газах и аэрозолях в сочетании с импульсным лазерно-флуоресцентным детектированием свободных атомов позволяет значительно снизить пределы их обнаружения по сравнению с методиками, базирующимися на измерении спектров эмиссии. Также в этой главе представлены результаты исследований по эмиссионному и лазерно-флуоресцентному анализу стекол при их атомизации в приповерхностной лазерной искре. На примере анализа приповерхностных слоев стекла ТФ на примеси железа показано, что в эмиссионном варианте ПО этого метода составляет  $\sim 10^{-2}$  % масс, в лазерно-флуоресцентном варианте  $\sim 10^{-4}$  % масс.

Часть II диссертации, посвящена лазерно-флуоресцентному анализу с использованием плазменной пробоподготовки.

В 6 главе приводится обзор литературы по лазерно-флуоресцентному определению низких концентраций малых газовых примесей в неорганических газах и детектированию низких концентраций элементов в газовой фазе и в плазме и на его основе формулируются задачи второй части работы.

В 7 главе приведены результаты исследований по лазерно-флуоресцентному детектированию низких концентраций газовых примесей в газах.

В первом разделе этой главы обсуждается разработанный метод временной селекции флуоресцентного сигнала и неселективно-рассеянного лазерного излучения для снижения пределов обнаружения  $\text{NO}_2$  в газах и показаны возможности определения этим методом  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$  в газах при их предварительной плазмохимической трансформации в  $\text{NO}_2$  в газоразрядной плазме.

Флуоресценция  $\text{NO}_2$  в аналитической кювете возбуждалась на длине волны 532 нм второй гармоникой импульсного АИГ: $\text{Nd}^{3+}$  лазера ЛТИ-701 с акустооптической модуляцией добротности. Длительность импульса генерации составляла 200 нс, частота следования импульсов 10 кГц, средняя мощность излучения 2 Вт. Излучение флуоресценции в диапазоне длин волн 620 - 820 нм регистрировалось фотоэлектрическим стробирующим интегратором с варьируемой задержкой строба относительно возбуждающего флуоресценцию лазерного импульса.

В отсутствие фонового излучения атомизатора, что типично для анализа газов, и возбуждении флуоресценции из основного состояния определяемой примеси, основным источником фона является неселективно-рассеянное лазерное излучение, включающее в себя рассеяние на деталях аналитической кюветы и на находящихся в ней атомах, молекулах и аэрозолях, а также широкополосную люминесценцию деталей установки (зеркал, окон, светофильтров и стенок кюветы). Обычно для снижения пределов обнаружения примесей в лазерно-флуоресцентном анализе газов и паров используют приемы спектрального подавления - НРИ. Нами предложен и реализован способ подавления неселективно-рассеянного лазерного излучения, основанный на разделении НРИ и аналитического сигнала во времени. Такая возможность улучшения сигнала к фону может быть реализована, если возбуждение флуоресценции производить импульсным лазерным излучением с длительностью меньшей, чем время жизни лазерно-заселяемого уровня, а измерение сигнала флуоресценции с этого уровня осуществлять после окончания лазерного импульса, используя для этого регистрирующую аппаратуру с достаточным временным разрешением. Мы реализовали этот способ применительно к детектированию низких концентраций  $\text{NO}_2$  в азоте, атмосферном воздухе, аргоне и гелии.

Зависимость интенсивности флуоресценции  $\text{NO}_2$  от времени - для разных давлений смеси  $\text{NO}_2$ - $\text{N}_2$  при к о н ц е н т р  $\text{NO}_2$   $10^{-3}$  о л ь н . % приведена на рис. 4 (кривые 1 — 3). На этом же рисунке показана зависимость фонового сигнала (кривая 4). Экспериментально установлено, что в нашем случае источником фона является широкополосная люминесценция деталей установки под действием рассеянного лазерного излучения. Видно, что во время действия лазерного возбуждения поведение сигнала фона (люминесценции) практически совпадает с формой лазерного импульса (кривая 5). Существование фонового сигнала после окончания импульса генерации обусловлено люминесценцией с большим временем затухания. Из рис. 4 видно также, что зависимость интенсивности аналитического сигнала флуоресценции от времени имеет максимум, величина которого уменьшается с понижением давления, при этом происходит возрастание длительности флуоресценции вследствие уменьшения тушения. Очевидно, что из-за различий в зависимостях  $I_{\text{фл}}(t)$  и  $I_{\text{фон}}(t)$  можно значительно улучшить отношение сигнала к фону, выбирая момент измерения сигнала флуоресценции: на заднем фронте возбуждающего импульса. При этом максимальное отношение сигнала к фону при разных давлениях анализируемой смеси будет достигаться в различные моменты времени.

Проведенные исследования зависимости отношения сигнал/шум от времени задержки момента регистрации и от давления аналитической смеси в широких

пределах ( $10 - 1 \cdot 10^5$  Па) позволили установить оптимальные условия детектирования  $\text{NO}_2$  в азоте: давление смеси 1300 Па и задержка момента регистрации 300 нс. Градуировочный график линейен в широком диапазоне концентраций ( $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-7}$  %%), что делает удобным практическое применение этого метода. Отклонение от линейной зависимости при больших концентрациях  $\text{NO}_2$  ( $100 - 5 \cdot 10^{-2}$  %%) связано с тушением флуоресценции  $\text{NO}_2$  собственным газом. Предел обнаружения  $\text{NO}_2$  в азоте определяется флуктуациями НРИ и составляет  $710^8$  мольн. %.

Исследована также возможность определения  $\text{NO}_2$  в воздухе, аргоне и гелии. Оптимальные условия проведения анализа (давление газа и время задержки момента регистрации) и пределы обнаружения  $\text{NO}_2$  в азоте и в воздухе в пределах ошибок измерений совпадают. Что касается анализа аргона и гелия, то из-за незначительного уменьшения сечения тушения флуоресценции  $\text{NO}_2$  в ряду  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$  оптимальные условия проведения анализа сдвигаются в этом ряду в сторону больших давлений (1300, 1450, 1600 Па) и больших задержек момента регистрации (300, 310, 310 нс), а пределы обнаружения в этих газах составляют, соответственно  $7 \cdot 10^8$ ,  $6 \cdot 10^8$ ,  $5 \cdot 10^8$  мольн. %.

Достигнутые пределы обнаружения  $\text{NO}_2$  позволяют производить как определение  $\text{NO}_2$  в высокочистых технологических газах, так и осуществлять контроль атмосферного воздуха, поскольку ПО ниже предельно допустимых концентраций  $\text{NO}_2$ , которые равны  $9 \cdot 10^{-5}$  % (ПДК рабочей зоны) и  $2 \cdot 10^{-6}$  % (ПДК среднесуточная).

Показана возможность дифференцированного определения  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  и определения общего азота в газах путем плазмохимического перевода азотсодержащих соединений азота в  $\text{NO}_2$  с последующим детектированием  $\text{NO}_2$  по спектру ее флуоресценции.

Во втором разделе этой главы сформулирована и экспериментально показана возможность снижения пределов обнаружения трудновозбудимых элементов в

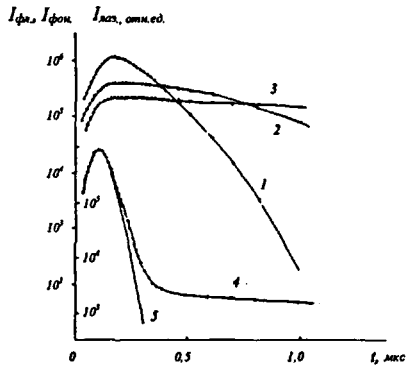


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции  $\text{NO}_2$  от времени в смеси  $\text{NO}_2 - \text{N}_2$  (концентрация  $\text{NO}_2$   $6 \cdot 10^{-3}$  % мольн.) при давлениях смеси  $P = 1,16$  (1),  $0,32$  (2) и  $0,1$  кПа (3); 4 — интенсивность фонового сигнала  $I_{\text{фон}}$ ; 5 — форма лазерного импульса.

газовой фазе при селективном лазерном возбуждении их флуоресценции путем накачки верхнего уровня аналитической линии из наиболее заселенного в разряде нижележащего возбужденного состояния определяемого элемента.

Известно, что в газоразрядной плазме заселенности низколежащих метастабильных состояний на несколько порядков превышают заселенность всех других возбужденных состояний. Исходя из этого, наша задача состояла в исследовании возможности достижения низких ПО в лазерно-флуоресцентном анализе газов, когда на первой стадии происходит заселение метастабильного состояния в плазме газового разряда, и тем самым преодолевается недоступный лазерам порог более чем в 16 эВ, а на второй стадии проводится лазерное возбуждение флуоресценции из этого состояния.

Исследования проводились применительно к определению неона в гелии. Эта задача является весьма актуальной как в общем плане развития высокочувствительных методов анализа, так и в конкретном плане, так как неон в гелии является наиболее трудноотделимой и трудно определяемой примесью при производстве и анализе чистого гелия, в то же время вызывая значительные трудности в криогенных технологических процессах, использующих жидкий гелий.

Созданная экспериментальная установка включала импульсный лазер на красителе, вакуумную систему с разрядной трубкой и генератором питания разряда, систему сбора излучения; флуоресценции и электронную схему регистрации. Лазер на красителе с накачкой ихтучением второй гармоники АИГ: Nd<sup>3+</sup> лазера ЛТИПЧ-5 генерировал импульсы длительностью 10 нс, мощностью до 50 КВт и шириной линии 0,05 нм. Разряд возбуждался высокочастотным генератором ВГ-5 (мощность 500 Вт, частота 1,5 МГц) или импульсным генератором, обеспечивавшим импульсы тока амплитудой от 10 мА до 3 А и длительностью от 1 мкс до 200 мкс при частоте следования до 25 Гц. Импульсная схема питания обеспечивала: синхронизацию импульсов поджига разряда и импульсов генерации лазерного излучения. Лазерные импульсы могли следовать синхронно с фазой разряда и могли быть задержаны относительно момента обрыва импульсов тока разряда на 1-300 мкс. В качестве спектрально-селектирующего элемента использовался интерференционный светофильтр с максимальным пропусканием 9 % при  $\lambda = 616$  нм. Электронная схема регистрации позволяла стробировать сигнал флуоресценции, в цифровом виде суммировать амплитуды импульсов флуоресценции за любое наперед заданное число лазерных вспышек и автоматически учитывать фон плазмы. Флуоресценция неона возбуждалась на линии 588,2 нм (переход  $2p^5 3s^3 P_2^{\circ} - 2p^5 3p^3 P_1$ ), нижний уровень которого  $^3P_2^{\circ}$

является наиболее заселенным в разряде метастабильными состояниями неона. Регистрация осуществлялась на смещенной линии  $\lambda = 616,4$  нм.

В результате проведенных исследований установлено:

1. Абсолютный предел обнаружения установки составляет  $10^5$  ат/см<sup>3</sup> или  $210^4$  атомов неона  $^3P_2^0$  в аналитическом объеме (0,2 см<sup>3</sup>).

2. Уровень насыщения флуоресценции 90 % достигается при спектральной плотности мощности лазерного излучения  $W_{\text{нас}} = 60$  КВт/см<sup>2</sup> нм как в разряде в чистом неоне, так и в смесях с гелием и аргоном. Это доказывает несущественную роль тушащих столкновений. Полученное значение  $W_{\text{нас}}$  удовлетворительно согласуется с расчетным в рамках трехуровневой модели в отсутствие процессов тушения (53 КВт/см<sup>2</sup> нм).

3. Оптимальными условиями для проведения анализа гелия на микропримеси неона в ВЧ разряде являются давление газа в трубке  $p = 14$  Тор и ток генератора  $i_g = 40$  мА; для анализа аргона на примеси неона  $p = 0,02$  Тор и  $i_g = 80$  мА.

Пределы обнаружения неона в гелии ( $10^6$  % мольн.) и в аргоне ( $210^{12}$  % мольн.) в ВЧ разряде определяются флуктуациями фонового излучения плазмы. Значительное различие пределов обнаружения неона в гелии и аргоне связано с условиями формирования заселенности уровня неона  $^3P_2^0$  в смесях с гелием и аргоном. Воспроизводимость определений при концентрации неона в гелии  $10^{15}$  -  $10^1$  % мольн. и неона в аргоне 0,1 - 10 % составляет  $S_r \approx 0,05$  и увеличивается до  $S_r \approx 0,3$  вблизи пределов обнаружения.

Дальнейшего снижения пределов обнаружения можно добиться, используя для заселения метастабильных уровней импульсный разряд и возбуждая флуоресценцию в послесвечении разряда. В этом случае в послесвечении разряда фоновое излучение плазмы значительно уменьшается, в то время как концентрация метастабильных атомов Ne, а следовательно, и величина сигнала флуоресценции неона не только не снижается, но даже возрастает из-за процессов рекомбинационного заселения (рис. 5).

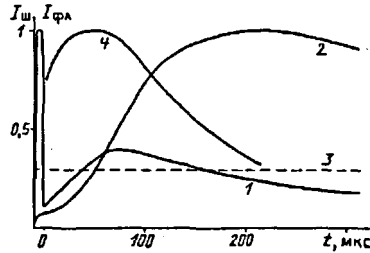


Рис. 5. Нормированные временные зависимости флуоресценции фонового излучения плазмы (1), интенсивности сигнала флуоресценции (2), уровня флуоресценции неселективно-рассеянного лазерного излучения (3) при концентрации Ne  $2 \cdot 10^{-5}$  мольн. % и интенсивности флуоресценции (4) при концентрации Ne  $3 \cdot 10^{-2}$  мольн. %, время отсчитывается от момента обрыва импульса тока, давление 4 кПа, амплитуда силы тока 50 мА, длительность импульса тока разряда 10 мкс.

Проведенные исследования кинетики флуоресцентного сигнала и фона позволили установить оптимальные условия для лазерно-флуоресцентного определения микропримесей неона в гелии в послесвечении разряда: давление газа 4 кПа, длительность импульса тока 10 мкс, амплитуда силы тока 50 мА, задержка момента возбуждения флуоресценции относительно заднего фронта импульса тока 160 мкс.

На рис. 6 представлены градуировочные графики для определения неона в гелии в ВЧ и импульсном разрядах. При малых концентрациях неона, графики в координатах  $I_{\text{фл}}$  и  $\lg C_{\text{N}}$  линейны и имеют угол наклона к осям координат  $45^\circ$ . При больших концентрациях неона графики искривляются, что связано с изменением относительной заселенности уровня  $^3P_2^\circ$  неона по отношению к основному состоянию  $S_0$ . Предел обнаружения неона, в гелии в послесвечении импульсного разряда составляет  $3 \cdot 10^{-8}$  % мольн. и определяется флуктуациями фона, обусловленного широкополосной люминесценцией разрядной трубки под действием возбуждающего лазерного излучения.

8 глава посвящена, лазерно-флуоресцентному детектированию низких концентраций атомов металлов в электротермической плазме в объеме графитовой кюветы. Графитовая кювета широко используется как в аналитических целях, так и для исследования: температурной зависимости упругости насыщенных паров элементов. Однако до нашей работы не исследовались аналитические возможности сочетания лазерно-флуоресцентного метода с электротермической атомизацией в графитовой кювете.

Эксперименты по детектированию низких концентраций; атомов металлов проводились на лазерно-флуоресцентном спектрометре, аналогичном использовавшемуся для анализа газов. Графитовая кювета (трубка диаметром 5 мм и длиной 37 мм) разогревалась током от понижающего трансформатора. Стабилизация; температуры в диапазоне от 400 до 2000 К осуществлялась высокоточным регулятором ВРТ-2 с точностью до 1 К. Охлаждаемая камера из

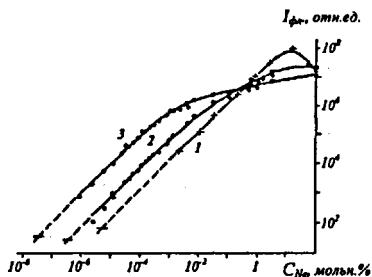


Рис. 6. Градуировочные графики для лазерно-флуоресцентного определения неона в гелии в ВЧ разряде (1), в импульсном разряде при малой задержке возбуждающего импульса (2) и при задержке 160 мкс (3).

нержавеющей стали, в которую помещалась кювета, позволяла напускать в неё аргон до давлений £ 3 атм. Лазерное излучение вводилось в кювету через один из её торцов; излучение флуоресценции собиралось из отверстия диаметром 3 мм в центре кюветы. Исследовалась температурная зависимость интенсивности флуоресценции при помещении в кювету навески чистого металла (РЬ или Сг) и напуске в камеру аргона до давления 2 атм.

Калибровка установки в единицах концентрации осуществлялась по табличным данным о температурной зависимости упругости насыщенных паров РЬ и Сг.

В результате исследований установлено:

1. В случае детектирования низких концентраций атомов свинца при возбуждении флуоресценции на переходе  $6r^{23}P_0 - 7s^3P_0$  ( $X = 288,3$  нм) и регистрации на смещенной длине волны  $X = 405,0$  нм (переход  $7s^3P_1^0 - 6r^{23}P_2$ ) удается полностью устранить влияние неселективно рассеянного лазерного излучения. Предел обнаружения РЬ составляет  $10^4$  ат/см<sup>3</sup> и определяется дробовым шумом.

2. При регистрации флуоресценции Сг на длине волны возбуждения  $X = 425,4$  нм (переход  $3d^54s^7S - 3d^54p^7P_4^0$ ) предел обнаружения составляет  $210^8$  ат/см<sup>3</sup> и лимитируется неселективно рассеянным лазерным излучением. Для снижения предела обнаружения в этом случае предложен и реализован способ регистрации флуоресценции на смещенной длине волны, возникающей из-за сильного перемешивания уровней  $z^7P_{234}^0$  при столкновениях с атомами аргона. Для выделения смещенной линии  $X = 428,9$  нм (переход  $3P_1^0 - ^7S$ ) использовался монохроматор МДР-2. Такая трансформация: двухуровневой схемы - в трехуровневую позволила добиться снижения пределов обнаружения более чем на два порядка - до  $10^6$  ат/см<sup>3</sup>.

3. Использование лазерно-индуцированной флуоресценции для детектирования низких концентраций атомов в графитовой кювете позволяет снизить пределы обнаружения на 4 - 5 порядков по сравнению с атомно-абсорбционным методом.

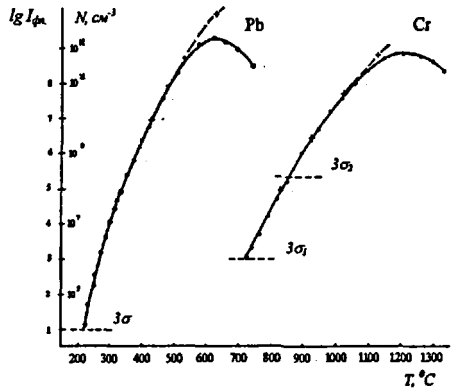


Рис. 7. Зависимость сигнала флуоресценции РЬ и Сг от температуры кюветы (сплошные линии) и табличные данные (пунктир).



В 9 главе обсуждаются возможности лазерно-плазменного метода анализа, основанного на атомизации проб в плазме горячего полого катода с последующим лазерно-флуоресцентным детектированием определяемых элементов.

Разряд с полым катодом в сочетании с регистрацией эмиссионного или абсорбционного сигнала определяемого компонента успешно применяется для решения различных задач в анализе конденсированных сред. Однако пределы обнаружения таких методик во многих случаях уже не соответствуют современному уровню развития технологии производства веществ высокой чистоты. Одним из способов дальнейшего снижения ПО методик, базирующихся на атомизации проб в полном катоде, является использование в качестве сигнала лазерно-индуцированной флуоресценции, отличающейся высокой чувствительностью.

Следует также отметить, что атомизация проб в полном катоде обычно производится при возбуждении разряда в инертном газе при давлениях 0,1-1 кПа, и такая разреженная инертная атмосфера является идеальной малотушащей и одновременно препятствующей деатомизации определяемого элемента средой для флуоресцентного анализа. Кроме того, возбуждение флуоресценции в плазме полого катода позволяет расширить круг определяемых элементов, поскольку в этом случае появляется возможность производить накачку флуоресценции с возбужденных уровней определяемого элемента, заселяемых в разряде.

Нами исследована возможность применения лазерно-флуоресцентного метода для детектирования низких концентраций примесей кобальта и никеля в растворах и порошковых пробах при их атомизации в горячем полном катоде.

Разрядная трубка имела разборный графитовый полый катод внутренним диаметром 4 и длиной 15 мм и коаксиальный молибденовый анод. Питание трубки осуществлялось от высоковольтного стабилизированного выпрямителя СВВ-1 с плавной регулировкой выходного напряжения до 2 кВ и тока нагрузки до 1,5 А. Излучение лазера на красителе (мощность в импульсе 2 кВт; длительность импульса 10 нс; ширина линии генерации 0,03 нм) фокусировалось кварцевой линзой в пространство над полостью катода для возбуждения флуоресценции атомов определяемого элемента. Регистрация флуоресценции осуществлялась с помощью светосильного монохроматора МДР-2, фотоумножителя и (пробирующего интегратора с длительностью строка 5 нс).

Проведены исследования зависимости сигнала флуоресценции от температуры полого катода, сорта и давления рабочего газа, на основе которых установлены оптимальные условия для определения кобальта и никеля в сухих остатках водных растворов и кобальта в порошках  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Флуоресценция атомов Со возбуждалась на длине волны 304,4 нм и регистрировалась на смещенном переходе

с длиной волны 340,5 нм. Детектирование атомов Ni осуществлялось также по трехуровневой схеме (длина волны возбуждения 301,9 нм, регистрации. - 310,5 нм). Установлено, что основным источником фона, лимитирующим достижение низких пределов обнаружения при использовании разряда на постоянном токе, является фоновое излучение плазмы. С целью увеличения отношения сигнал/фон и снижения пределов обнаружения

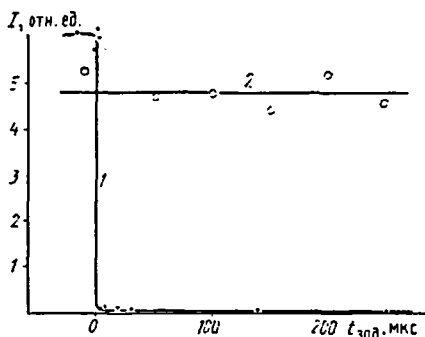


Рис. 8. Кинетика фона плазмы (1) и сигнала флуоресценции кобальта (2) в фазе разряда и в послесвечении разряда.  $P = 2,1$  кПа,  $T = 1600$  °С. Отсчет времени ведется от момента обрыва разряда.

предложена и реализована схема, основанная на импульсном питании разряда с высокой скважностью импульсов тока и возбуждении флуоресценции в послесвечении разряда. Разряд шунтировался: на время 0,5 мс, при; периоде следования импульсов тока 80 мс. Задержку возбуждающего импульса лазера на красителе относительно обрыва разряда можно было варьировать в пределах от 0 до 300 мкс. Исследования; кинетики флуоресцентного сигнала и фона плазмы показали (рис. 8), что в этом случае можно добиться значительного улучшения отношения сигнал/фон из-за различий в кинетике фона и сигнала флуоресценции. Если фон в послесвечении резко (~ 1 мкс) уменьшается, что связано с достаточно быстрой релаксацией плазмы разряда, то величина сигнала флуоресценции остается практически постоянной в течение ~ 300 мкс. Это объясняется практически неизменной температурой полого катода в фазе разряда и в послесвечении при использовавшейся длительности импульсов обрыва разряда, в результате чего концентрация определяемых атомов в аналитической зоне также практически не меняется. Исследованы и установлены оптимальные условия для определения кобальта и никеля в сухих остатках водных растворов (давление газа 2,1 кПа, температура ПК 1600 С) и для определения кобальта в порошках БЮг и АБОз (давление газа 1,8 кПа и температура ПК 1500 С). Достигнутые пределы обнаружения элементов в растворах в случае разряда на постоянном токе составляют  $310^{17}$  и  $810^{15}$  % масс, для Со и Ni, соответственно. В импульсном разряде ПО Со и Ni в растворах составляют  $2 \cdot 10^{19}$  и  $5 \cdot 10^{17}$  % масс, соответственно; ПО Со в порошках  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  составляют  $510^{17}$  и  $ПО^{*7}$  % масс., соответственно.

## ВЫВОДЫ

Обобщенным результатом работы является развитие нового перспективного направления в аналитической химии - лазерно-плазменных методов спектрального анализа. Конкретные результаты работы состоят в следующем:

1. Разработаны методы и найдены инструментальные решения:

- для спектрально-изотопного локального и послойного определения азота, водорода и углерода в неорганических веществах с использованием излучения импульсных и непрерывных лазеров;
- для прямого сканирующего атомно-абсорбционного определения металлов в порошкообразных и монолитных геологических образцах с использованием комбинированного атомизатора "непрерывный лазер - пламя";
- для лазерно-флуоресцентного определения низких концентраций; паров металлов при их электротермической атомизации в графитовой кювете, обеспечивающая снижение пределов обнаружения на 4 - 5 порядков по сравнению с традиционным методом ААС с ЭТА;
- для локального и послойного лазерно-флуоресцентного определения примесей элементов в твердых образцах при их импульсной лазерной атомизации в вакууме;
- для прямого лазерно-флуоресцентного определения металлов в газах при атомизации металлосодержащих аэрозолей и легколетучих соединений в плазме лазерной искры;
- для лазерно-флуоресцентного определения низких концентраций металлов в растворах и порошках с использованием в качестве атомизатора импульсного горячего полого катода.

2. Сформулирована и экспериментально доказана возможность снижения пределов обнаружения трудновозбудимых элементов в газовой фазе при селективном лазерном возбуждении их флуоресценции путем накачки верхнего уровня аналитической линии из наиболее заселенного в разряде нижележащего возбужденного состояния\* определяемого элемента. Создана аппаратура и разработаны методики лазерно-флуоресцентного определения неона в гелии и аргоне с рекордно низкими для спектральных методов пределами обнаружения.

3. Экспериментально доказана возможность снижения пределов обнаружения лазерно-флуоресцентного анализа газов за счет временной' селекции флуоресцентного сигнала и фона и разработаны методика. и аппаратура для определения  $\text{NO}_2$  в газах. Показаны возможности определения  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2$  в газах путем их плазмохимического перевода в  $\text{NO}_2$  и лазерно-флуоресцентного детектирования.

4. Разработана совокупность новых приемов временной селекции аналитических сигналов флуоресценции и фона, обеспечивающих повышение чувствительности лазерно-плазменных методов анализа, и корреляционной коррекции аналитических сигналов, обеспечивающих повышение точности анализа.

5. На принципах предложенных методов разработаны методики анализа конкретных объектов, которые использовались для решения ряда научных и прикладных задач: в машиностроении - для определения газонасыщения металлов при их резке и сварке; в производстве полупроводниковых модулей - для контроля газосодержания в исходных материалах и готовых изделиях; в производстве газов высокой чистоты - для определения примесей в чистых газах; в поисковой геологии - для анализа шлифов и кернов буровых скважин, в изучении свойств конструкционных материалов - для исследования температурной зависимости упругости паров элементов над металлами и сплавами.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Котиков В.Н., Ошемков С.В., Петров А.А., Скворцова Г.В., Черемухин А.С. Применение ОКГ для спектрально-изотопного определения азота в поверхностном слое стали/Заводск. лаб. 1979. №9. С.814-816.

2. Большаков А.А., Крылов А.С., Ошемков С.В., Петров А.А. О некоторых возможностях лазерного атомно-флуоресцентного анализа/Вестник ЛГУ. 1982. Сер. физ.и хим. N 16. С. 84-87.

3. Большаков А.А., Ошемков С.В. Установка для лазерно-флуоресцентного анализа газов с предварительным возбуждением в разряде/Вестник ЛГУ. 1983. Сер. физ. и хим. N 10. С 74-78.

4. Большаков А.Л., Ошемков С.В. Флуоресцентный анализ газов/В сб. "Анализ неорганических газов". Л. Наука. 1983. С 28-37

5. Большаков А.А., Ошемков С.В., Петров А.Л. Определение микроконцентраций неона в гелии при лазерном возбуждении перехода  $2p^33s-2p^53p$  неона в ВЧ разряде/Ж. прикл. спектроск. 1983. Т. 39. N5. С. 757-762.

6. Большаков А.А., Ошемков С.В., Петров А.Л. Применение ОКГ для спектрально-изотопного определения содержания азота и углерода в неорганических веществах/В сб. "Методы спектрального анализа минерального сырья". Новосибирск. 1984. С. 82-85.

7. Аленичев В.С., Гулецкий Н.Н., Комарова З.В., Ошемков С.В., Петров А.А. О возможности спектрального анализа геологических проб при их атомизации излучением лазера непрерывного действия/Вестник ЛГУ. 1983. Сер. физ.и хим. N22. С.86-88.

8. Большаков А.А., Немец В.М., Ошемков С.В., Петров А.А., Соловьев А.А. Эмиссионный спектральный анализ газов: состояние, проблемы и перспективы развития//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т.48. N4. С. 785-788.

9. Большаков А.А., Ошемков С.В., Петров А.А. Способ спектрального анализа гелия на содержание неона. А.С. N 1187034.//Изобретения и открытия. N 39.1985.

10. Ошемков С.В., Петров А.А. Спектральный анализ с лазерной атомизацией//Ж. прикл. спектроск. 1985. Т.43. N3. С.359-376.

11. Артамонова Е.О., Гулецкий Н.Н., Комарова\* З.В., Ошемков С.В. Исследование возможности применения лазерного атомизатора для анализа проб горных пород.//В сб. "Оценка прогнозных ресурсов и методы изучения рудных месторождений". М. ВПО "Союзгеотехника". 1984. С.54-59.

12. Головенков Н.В., Ошемков С.В., Петров А.А. Определение  $\text{NO}_2$  в газах с временным и разделением флуоресценции; и неселективно-рассеянного лазерного излучения//Ж. прикл. спектроск. 1987. Т.47. N5. С.753-757.

13. Ежов О.Н., Ошемков С.В., Петров А.А. Спектрометр для лазерно-флуоресцентного анализа твердых проб при их лазерной атомизации//Вестник ЛГУ. 1987. Сер. физ. и хим. N18. С.99-102.

14. Бодров Н.В., Доброва Т.Е., Немец А.М., Ошемков С.В., Петров А.А. Лазерно-флуоресцентное детектирование низких концентраций атомов металлов в графитовой кювете.//Ж. прикл. спектроск. 1987. Т.47. N4. С.563-568.

15. Ежов О.Н., Ошемков С.В., Петров А.А. О возможности лазерно-флуоресцентного локального и послойного анализа твердых проб при их лазерной атомизации//Ж. прикл. спектроск. 1988. Т.49. N2. С.309-312..

16. Артамонова. Е.О., Гулецкий Н.Н., Ошемков С.В. О пичковом режиме испарения геологических проб при их нагреве излучением лазера непрерывного действия//Ж. прикл. спектроск. 1988. Т.49. N4. С.659-661.

17. Большаков А.А., Головенков Н.В., Ошемков С.В., Петров А.А. Лазерно-флуоресцентный анализ газов с временной селекцией фона.//Сб. научных трудов "Методы анализа полупроводниковых и технических материалов". Новосибирск. ИНХ СО АН СССР. 1987. С. 131-138.

18. Бодров Н.В., Доброва Т.Е., Немец А.М., Ошемков С.В., Петров А.А. Детектирование низких концентраций атомов металлов в графитовой кювете лазерно-флуоресцентным методом.//Сб. научных трудов "Методы анализа полупроводниковых и технических материалов". Новосибирск. ИНХ СО АН СССР 1987. С.136-144.

19. Большаков А.А., Головенков Н.В., Ошемков С.В., Петров А.А. Определение малых концентраций неона в гелии при лазерном возбуждении

флуоресценции в послесвечении разрядаУ/Ж. прикл. спектроск.1988. Т.48. N6. С. 896-903.

20. Ошемков С.В. Лазерно-флуоресцентный анализ: проблемы и перспективы развитияУ/В сб. "Физические аспекты атомного эмиссионного спектрального анализа". Вильнюс. ИФ АН Лит. ССР. 1988. С.153-167.

21. Большаков А.А., Ошемков С.В., Головенков Н.В., Петров А.А. Лазерно-флуоресцентный анализ неорганических газов и паровУ/Ж. прикл. спектроск. 1989. Т.51. N2. С.183-198.

22.. Артамонова Е.О., Гулецкий Н.Н., Кано Б.Р., Ошемков С.В., Петров А.А.Эффект матрицы при атомно-абсорбционном определении меди в силикатно-магнетитовых пробах при их атомизации излучением лазера непрерывного действияУ/Ж. прикл. спектроск. 1989. Т.51. N1. С.7-12.

23. Лунев О.С., Ошемков С.В., Петров АЛ. О возможности лазерно-флуоресцентного определения металлов в газахУ/Ж. прикл. спектроск. 1989. Т.51. N3. С.461-465.

24. Большаков АЛ., Головенков Н.В., Ошемков С.В., Петров АЛ. Способ спектрального анализа газов. А.С. N 1571477 СССРУ/Открытия и изобретения. N 22.1990.

25. Артамонова Е.О., Гулецкий Н.Н., Ежов О.Н., Кано Б.Р., Ошемков С.В., Петров АЛ. Способ спектрального анализа твердых проб. А.С N 1603253 СССРУ/Открытия и изобретения. N 43.1990.

26. Лунев О.С., Максимов Д.Е., Ошемков С.В., Рудневский А.Н. Лазерно-флуоресцентное определение следов кобальта в растворах с атомизацией в горячем полом катодеУ/Ж. прикл. спектроск. 1990. Т.52. N3. С.359-363.

27. Гулецкий Н.Н., Комарова З.И., Петров А.А., Аленичев В.С., Ошемков С.В.. Способ атомно-абсорбционного анализа геологических проб А.С N 1243499 СССР, приоритет от 14.01.1983 г.

28. Artamonova E.O., Капо B.R., Oshemkov S.V., Petrov A.A. El laser de accion continua en el AEE para la determinacion de Cu en nuestra geologicay/ Revista Cubana de Quimica. 1989. V. 5. N 4. P. 31-36.

29. Bol'shakov A.A., Golovenkov N.V., Oshemkov S.V., Petrov A.A. Laser-induced fluorescence analysis of gases with plasma sample preparationy/Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1990. Vol.5. P. 549-552.

30. Bol'shakov АЛ. Golovenkov N.V., Oshemkov S.V., Petrov A.A. Laser-induced fluorescence analysis of gases with plasma sample preparation ICP Inf. Newslett 1990. V.16.N1.P.43-44.

31. Lunyov O.S., Maximov D.E., Oshemkov S.V., Rudnevsky A.N. Laser-excited atomic fluorescence analysis with atomization in pulsed discharge and laser-induced plasma // CP Inf. Newslett. 1990. V.16. N1. P. 42-43.

32. Большаков А.А., Головенков Н.В., Ежов О.Н., Лунев О.С., Ошемков С.В., Петров А.А. Лазерно-флуоресцентный анализ с временной селекцией фона // Труды Московского коллоквиума по спектральному анализу. М. 1991. Т.3. С. 183-206.

33. Lunyov O.S., Oshemkov S.V. Laser-fluorescent determination of traces metals with hot hollow cathode atomization // Spectrochim. Acta. 1991. Vol. 47B. N 1. P. 71-78.

34. Lunyov O.S., Oshemkov S.V. Trace analysis by laser excited atomic fluorescence with atomization in a pulsed plasma // Journal de physique IV. Vol. 1. Decembre 1991. P. C7/689-C7/693.

35. Ежов О.Н., Ошемков С.В., Петров А.А. Локальное и послонное лазерное определение свинца в стали с лазерно-флуоресцентным детектированием. // Высокочистые вещества. 1992. N2. С. 154-161.

36. Артамонова Е.О., Ашихмина Е.И., Ошемков С.В., Петров А.А., Хаит О.В. Прибор для прямого сканирующего анализа, твердых- геологических образцов. // Вестник СПбГУ. 1993. Сер. физ.и хим. N 25. С. 28-33.

37. Ежов О.Н., Кано Б.Р., Ошемков С.В., Петров А.А. Лазерно-флуоресцентное определение свинца в геологических пробах при их испарении импульсным лазерным излучением // Ж. прикл. спектроск. 1992. Т.56. N 3. С.394 - 398;

38. Горнушкин И.Б., Евтихеев В.Е., Ошемков С.В., ССЛегаза. Послойный лазерно-флуоресцентный анализ высокочистого кремния // Высокочистые вещества. 1995. N 4. С. 88-92.

39. Большухин Д.О., Евтихеев В.Е., Ошемков С.В., Петров А.А. Лазерно-искровое эмиссионное определение металлов в газах // Вестник СПбГУ. 1996. Сер. физ. и хим. Вып. 2. С.97-101.

40. Артамонова Е.О., Ашихмина Е.И., Гулецкий Н.Н., Ошемков С.В., Петров А.А., Хаит О.В., Шлаев Ф.Е., Петров С.Я. Многоэлементный лазерный анализатор монолитных проб // Оптический Журнал. 1995. Т.62. С 30-34. Artamonova E.O., Ashihmina E.I., Guletsky N.N., Oshemkov S.V., Petrov A.A., Hait O.V., Shlaev F.E., Petrov S.Y. Multielement atomic - absorption analysis of monolithic specimens with laser atomization // Journal of optical technology. 1995. V. 62. N 6. P. 370-374.

41. Г.С.Лазеева, С.В.Ошемков, А.А.Петров, Е.А.Пушкарева. Исследование физических и методических основ применения корреляционных связей в спектроаналитическом эксперименте. I/ Эмиссионный анализ газов по атомарным спектрам // Вестник СПбГУ. 1998. Сер. 4. Вып. 1. С. 35-41.

42. Лазеева Г.С., Ошемков С.В., Петров А.А., Пушкарева Е.А. Исследование физических и методических основ применения корреляционных связей в

спектроаналитическом эксперименте, П. Эмиссионный анализ газов по молекулярным спектрамУ/Вестник СПбГУ. 1999. Сер. физ. и хим. Вып. 1. С. 39-45.

43. Большаков АЛ., Головенков Н.В., Ошемков СВ., Петров А.А. Корреляционный плазменно-лазерно-флуоресцентный анализ газовУ/Вестник СПбГУ. 1999. Сер. физ. и хим. Вып. 3. С. 40-46.

44. Ашихмина Е.И., Ошемков СВ., Петров; А.А. и др. Многоэлементный анализатор - твердых и порошковых проб с лазерной. и электротермической атомизацией и его применение для решения экологических проблемУ/Приборы и системы управления. 1999. №6. С. 45-47.

45. Ошемков СВ. Способ "лазерного формирования изображений в твердых средах. Патент РФ М 2008288, приоритет от 21 апреля 1990 гУ/Открытия и изобретения. N 4.1994 г.

46. Е.ОЛртамонова, В.М.Немец., СВ.Ошемков, А.А.Петров, АЛ.Соловьев. Методы и аппаратура: для лазерного - аналитического контроля объектов окружающей средыУ/Лазерные исследования в Санкт-Петербургском университете. С-Петербург. Изд. НИИ РЦЛФ. 2001. С.288-297.

47. СВ.Ошемков, АЛ.Петров. Корреляционные связи - эффективное средство метрологического обеспечения лазерной спектроскопииУ/Лазерные исследования в Санкт-Петербургском государственном университете. С-Петербург. Изд. НИИ РЦЛФ. 2001. С.298-316.

48. Bol'shakov A.A., Golovenkov N.V., Oshemkov S.V., Petrov A.A. Corrective, correlation method for the analysis of gases by plasma/laser-excited. fluorescence spectrometry. //Sp. Acta B. 2002. V.57. P.355-364.

49. Е.ОЛртамонова, В.Б.Борисов, В.Е.Евтихеев, А.В.Курочкин, Г.С.Лазеева, Т.КХМещерякова, В.М.Немец, СВ.Ошемков, А.А.Петров, В.Б.Смирнов, АЛ.Соловьев, В.Ю.Черепанов. Методы и аппаратура для лазерного аналитического контроля объектов окружающей средыУ/Экологические системы и приборы. 2002. N2. С 9-14.

50. Большаков АЛ., Головенков Н.В., Ежов О.Н., Лунев О.С, Ошемков СВ., Петров А.А. Лазерно-флуоресцентный анализ с временной селекцией фонаУ/Вестник СПбГУ. 2003. Сер. физ. и хим. Вып. 4. С 145-154.



**Отпечатано копировально-множительным участком отдела обслуживания учебного процесса физического факультета СПбГУ. Приказ № 571/1 от 14.05.03.**

**Подписано в печать 22.04.04 с оригинал-макета заказчика.**

**Ф-т 30х42/4, Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз., Заказ М 122/с  
198504, СПб, Ст. Петергоф, ул. Ульяновская, д. 3, тел. 428-43-00.**





№ 13450

3

538