

激光在分析化学上应用的若干情况

中国科学院大连化学物理所分子光谱组

激光在这方面的应用大体上可归为两类：一类是作为光源来用的，另一类是作为热源来用的。

一、光源

1. 吸收光谱

研究原子或分子的气体、液体和固体的光学吸收光谱是广泛采用的分析技术。激光出现后，立即开始用激光器来代替记录吸收光谱时惯用的各种光源和单色器。最早是用第一种气体激光器 He-Ne 激光器的 $\lambda=3.39$ 微米的高增益红外线来研究若干烃类分子的 C—H 键伸振动吸收带，接着用氩激光器的 $\lambda=2.7$ 微米线来研究 O—H 的键伸振动。用激光器来测定多原子分子的吸收系数、吸收线的绝对波长、谱线的轮廓的精细结构等方面的工作也相继出现。1968 年取得了能够测出数量级为 10^{-6} 厘米⁻¹ 的吸收系数的成就。一般商品的原子吸收分光计需要备有对应每一金属元素的空阴极灯，然而从紫外到 200 毫微米以下可调的染料激光器却是受人注意的原子吸收光源，1970 年 Bradley 等人已将性能很好的染料激光器用于原子吸收光谱，红外波长连续可调的激光器还被用来检测环境污染物的浓度，由于它在很窄的光谱宽度内有很高的光能流，所以只要与振动线匹配上，就会造成很强的吸收，在 1 米长的光路上可检测出 1 ppb 污染物的吸收。

2. 喇曼光谱

喇曼光谱是与红外光谱相互补充的光谱方法，很早便是分析化学的有力工具。不过由于实验技术上的不便，40 年代以来，不太受到人们重视，可是自从激光技术引入后，喇曼光谱又重新“复兴”起来。

激光是喇曼光谱的理想光源。

激光喇曼光谱法的主要优点是：

(1) 在可见区研究振动光谱，因此可对水样进行分析。这不但降低了对样品池光学部件的要求，而且对有生物活性物质的研究具有很大的潜力。

(2) 激光的方向性极好，因此可以聚焦到微小体积上，可对极微量试样进行测定。目前已可用 10^{-7} 毫升液体，0.5 微克固体粉末和 10^{11} 个气体分子，得出满意的喇曼谱图。

(3) 激光的能量较高，因此对微弱信号也能可靠地记录，配合电子技术可在 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ 秒内取得全部谱图。

(4) 激光的谱线宽度很窄,使得喇曼光谱可有较高的分辨,而且低频部分也很易得到。

(5) 激光本身是偏振的,平行度又好,所以在测定偏振比时就免除了好多不必要的校正,得到精确的数值。

近来,激光喇曼光谱的工作非常活跃,有人预料,它将象红外光谱一样,成为实验室的常用工具,并有很多专门的著作综合它的进展,应用范围也不断扩大,甚至用这个工具开展了机体免疫机制的研究,血液中微量毒品的检测等工作。

喇曼光谱所用的激光器,目前主要为连续工作的 Ar^+ 和 He-Ne 激光器。但是可调激光器正引起人们极大的关注,因为使用了波长连续可调的激光器之后,只要在接受器前放一个窄带滤光片就可以记录全部的喇曼光谱了。这种装置不但除掉了传统的分光部件,而且可以用高透过率的滤光片增大散射光能流。最近已出现了使用可调激光器的喇曼光谱仪,由于不需光栅转动来扫描光谱,所以仪器的复杂程度和价格都大为降低。

虽然激光技术给了喇曼光谱法以极大的推动力,但是喇曼散射线强度很弱仍是广泛应用该法的一个最大的局限性。为了克服这个缺点,提高散射线的强度,已经研究出两种新技术,这就是相干反斯托克斯喇曼光谱法和共振喇曼光谱法。前者已用来检测火焰中和超音速喷气发动机中 H_2 的浓度,而后者已用来研究生物高分子。

3. 光雷达技术

最近十几年来,由于激光技术的飞速发展,已给其他科学领域带来了深刻的影响。光雷达技术就是利用激光光束的背向散射光谱检测大气中某些组分浓度的装置。所用的激光器一般是大功率的紫外波段的激光器,如 N_2 激光器,红宝石倍频等。背向散射光用大孔径望远镜收集,用一般的光谱方法检测。这种装置不但能够检测任何一个方向上的被测组分的浓度,而且根据激光脉冲与接受到的散射光脉冲之间的时间间隔还可以知道该组分与装置之间的距离。这种装置不用取样就能够同时定出某区间内多种组分的浓度,而且固定在一个地点就能测出几公里范围内的分布情况,所以,在大气污染的检测方面是很活跃的,经常检测的组分有 SO_2 、 NO_2 、 C_2H_4 、 CO_2 、 CO 、 H_2 、 NO 、 H_2S 、 C_3H_4 、 CH_4 、 H_2O 等,所达到的浓度灵敏度在一公里内为 2~3 ppm 左右。个别工作利用共振喇曼效应曾在 2~3 公里高空上测得 O_3 和 SO_2 的浓度,灵敏度分别为 0.005 和 0.05 ppm,还有的工作利用示差吸收测得 NO_2 的浓度灵敏度为 0.2 ppm。所用激光器列于下表。

光雷达用于空气及污染组份的检测

激光器	波长(埃)	峰值功率	脉冲宽度(毫微秒)	望远镜直径(厘米)	检测对象
N_2 气体	3371	100 千瓦	10	20	N_2 , O_2
N_2 气体	3371	50 千瓦	10	25	O_2 , N_2 , H_2O , CO_2
红宝石	6943	250 千瓦	20	75	N_2
红宝石(倍频)	3472	~18 兆瓦	~20	75	H_2O , N_2 分布
红宝石(倍频)	3472	~2 兆瓦	~20	40	H_2O , N_2 分布
N_2 气体	3371	100 千瓦	10	—	实验室内试剂
N_2 气体	3371	100 千瓦	10	35	N_2 温度分布
N_2 气体	3371	100 千瓦	10	70	H_2O 分布
红宝石	6943	10 兆瓦	30	30	N_2 , O_2 , SO_2 , CO_2
N_2 气体	3371	20 千瓦	10	30	油烟和汽车排气中的污染
Nd: YAG(倍频)	5320	~0.7 兆瓦	~20	50	烟中 SO_2

光雷达技术除了用于大气污染组分的检测外,还可根据某些矿藏造成附近大气中有关分子浓度增加的现象来探矿,以及根据海洋中生物活动造成 I_2 蒸汽现象来研究生态过程等等。

还有一些工作是与气象和地球物理方面的需要有关的,有人用脉冲染料激光器,测定了大气中Na元素的丰度和分布,灵敏度可达 10^3 个原子/厘米³,这些数据对于研究大气中Na的来源、研究有关的化学过程和传输机理都是非常有用的。对于其他的原子、离子和分子也进行了研究,其中对于OH自由基的研究尤其引起人们重视,因为它是地球上CO转换成CO₂的一个控制因素,对OH的检测可低至0.1 ppm。

光雷达技术的局限性在于自然光线的干扰,以及散射光过弱,这也使得灵敏度难于进一步提高。不过使用非色散型接收装置可能会改善这一状况。也有人提出用法布里-珀洛干涉仪代替光栅光度计,这样不但加大了光通量,而且也提高了分辨率,可测量更为灵敏的转动线,据称灵敏度可高出3~4个数量级。

4. 荧光光谱

(1) 原子荧光光谱

用脉冲可调染料激光来激发原子的荧光,其优点是噪声小,直线区域的范围大。在C₂H₂/空气, H₂/空气及C₂H₂/N₂O火焰下有人曾对Al、Co、Cr、Ga、In、Fe、Mn、Ni、Sr、Ti及Tl进行了分析,也有人在有火焰下对稀土混合物进行了分析。

由于激光所具有的有利特性,这种荧光分析应较用一般光源的原子光谱灵敏度要高几个数量级,而事实上检测的极限往往比吸收光谱和发射光谱高。许多元素的灵敏线在紫外区,而易得到的可调染料激光的波长范围在340~1200毫微米之间,这是这种荧光分析的灵敏度提不高的原因之一。用各向异性晶体时,由于非线性光学效应可以把上述激光波长延伸到紫外区,现在用ADP、KDP晶体已可得到261毫微米波长的激光。有人用该激光作光源,再用无火焰蒸发器(石墨棒蒸发器)增加原子蒸汽的密度,由惰性气流控制化学环境,测定了水溶液中的Pb,其检测极限比用无电极放电灯及空阴极灯作激发光源时要低一个数量级,达到0.2微微克(0.2×10^{-12} 克),这是现在一切原子光谱对Pb所能达到的最低检测极限。对于Na,有人曾达到了 1.6×10^{-17} 克(4.2×10^5 个原子)的检测极限。这一工作很快就被改进,灵敏度提高了200倍,近来又有人使用共振荧光法,检出灵敏度达 10^3 个原子/厘米³。

(2) 分子荧光光谱

可见和紫外区的荧光光谱早已为人们所熟悉并成功地应用于有机物的定性和定量分析,灵敏度大大高于吸收光谱法。而红外荧光的观察只有在大功率红外激光器出现之后才得以实现。1968年以来已看到有一系列关于红外荧光光谱应用于分析化学的试探工作,取得了引人注目的结果。有人仅用10.6微米的60瓦准连续输出的CO₂激光器,获得了36种化合物的红外荧光光谱。对于一些在激光器波长处有较高吸收的化合物达到了相当高的灵敏度,例如丙酮的检出极限为10毫微克/升,碘甲烷的检出极限为4毫微克/升。近来有关的工作已向大气污染检测方向发展,用CO₂激光器激发的荧光光谱法已有可能用来测定汽车尾气中的硫酸气溶胶,灵敏度达 2×10^{-7} 克/毫升,这正符合排放监控的需要。红外荧光光谱用于遥测大气污染成分的工作目前也已进入现场试验的阶段。所有上述工作绝大部分是用固定波长激光器激发的,如能应用大功率可调激光器,使激发光的波长与激发能阶差匹配,使之产生共振荧光,则将大大提高灵敏度,并降低干扰信号。

激光光谱除了使红外荧光光谱法有可能应用于分析化学之外,给紫外和可见荧光光谱法

也带来了新的水平,如用 Ar^+ 激光器(4880 埃)作光源,对 NO_2 作荧光分析,灵敏度可以达到 1ppb。最近已出现了用可调染料激光器作激发光源的高性能通用荧光分光光度计,是很好的定性和定量分析工具,对于荧光素钠的检出极限为 $\sim 2.1 \times 10^{-10} \text{M}$ (0.08 毫微克/毫升),而且测量只需用 1 个激光脉冲(10 毫微秒)即可完成,若取几个脉冲予以平均,则可得到更高的精度。此外,还有人用激光荧光法测定了火焰中的 CH 和 C_2 。并首次出现了作聚集相分子分析的报导。

5. 微微秒光谱

近年来, Q 开关激光器可输出毫微秒级的脉冲,而锁模激光器可达 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ 秒,同时峰值功率可高达 $10 \sim 100 \times 10^6$ 瓦,所以用它们可以直接研究分子内瞬时过程和有关的现象。超短脉冲可以用来造成光分解产物,从而探讨光分解的过程和分解产物的能态。超短脉冲还可用来测定激发态的寿命和瞬间有机分子的寿命。它的高强度特性刺激着非线性光学领域的进展,例如双光子吸收和受激喇曼效应等等。

从分析的角度来说,可以用超短脉冲激光器作为激发光源,用它激发出的连续光作背景,得出激发态分子和短寿命瞬间分子(寿命为 10^{-9} 秒级)的吸收光谱,这对于研究一些快速过程是非常重要的。就激光器的寿命来说,脉冲宽度达微微秒的锁模激光器在这方面是很有潜力的,但在目前来说,比较成熟的还是在毫微秒级过程上的应用。

6. 激光光声光谱

激光光源与光声检测的结合使分子光谱的古老技术——光声光谱技术发展到一个新的高度。光声效应是 Bell、Tyndall 和 Rontgen 于 1881 年发现的。许多年来光声式检测器广泛地用于各种非色散型红外线分析器。光声光谱系统主要是由可调激光器与压力传感器或微音器组成。当被调制的可调激光器的某一单色光与电容微音器气体吸收带是同一波长时,就发生对气体的周期性加热,并按调制频率产生一个压力波动,这个周期性的压力波动被一个很灵敏的电容微音器所检测。它与通常的光谱法有很大差别,一般的检测器(如光电倍增管)的响应是正比于光子通量的,而微音器的响应则是正比于光的功率,既正比于光子数目/厘米²·秒,也正比于光的频率。

1971 年 Krøuzer 利用这个技术,检测出小到 10^{-9} 瓦的吸收能,用可调激光器作光源,可测得浓度低到 10^{-7} ppm 的气体的吸收光谱。这样高的灵敏度引起人们极大的注意,许多人立即开始利用这一技术。不仅当被加热的气体直接去活化微音器时观察到直接的光声效应,而且也能对固体和液体间接地加以研究(固体和液体表面由于吸收被加热,然后利用这个表面再去加热一个与其接触的气体并活化微音器)。实验表明,采用这个技术能够容易得到那些其他方法比较难于处理的固体光谱。这种技术还被用来研究气体的离解,振动跃迁弛豫速率,无辐射跃迁等等。

激光光声光谱是测定气体微弱吸收的一个有效方法,因此将这种方法用于大气污染的分析 and 监测是很有前途的。1974 年 Patel 等取得了在 28 千米的高空对 NO 检测极限为 1.5×10^8 个分子/厘米³(约合 0.2 ppb)的记录。对这一技术的理论探讨和实验技术, Rosengren 作了比较详细的评述。DIA X100 型气体分析器是激光光声技术发展水平的一个代表作。它采用了非连续可调激光器,在 2~11 微米区域内可得 200 个不同的波长,相当均匀地分布于这个波长区域,因此几乎可以测定所有有红外吸收的气体。这种仪器上连有小型计算机,可以同时分析 10 种成分的气体混合物,灵敏度高达 1 ppb,全分析周期 5 分钟。如果将这一技术与气

相色谱联用就将获得微微克的灵敏度(能在1cc非活性载气中检测出1ppb的被分析物质)。气相色谱与激光光声光谱(GC-LoS)联用,除具有气相色谱与质谱(GC-MS)联用某些相同的优点之外,它还具有简便、灵敏和价廉等优点。由于气相色谱的载气在红外上没有吸收,因此这里不需要象质谱那样除去载气。质谱上记录的质谱图依赖于分子峰及分子碎片图样,不同峰的相对强度由一个系统到另一个系统上不能重复,而LoS是记录激光波长和红外吸收特性,所以它可以高度重复,因而就为GC峰的鉴定提供了一个新的可靠的方法。此外,LoS系统是容易同过程控制计算机联用的,并能提供真正的瞬时数据。

7. 高分辨率光谱

当人们看到关于最好的光栅分光计能够达到 10^{-6} 的分辨率的报导,以及关于 $Pb_{0.88}Sn_{0.12}$ Te二极管激光器可得到带宽为 10^{-6} 厘米 $^{-1}$ 级单色光的报导时,都为高分辨率研究方面的进展而兴奋,然而激光技术的发展,却不断地刷新这个领域的记录,S. Ezekiel建立的可调染料激光器的最高分辨率已达到了 10^{-10} 的新水平,Brueck用自旋反转喇曼激光器配合外差技术已取得了线宽为 10^{-8} 厘米 $^{-1}$ 级单色光的优异成果。

在搞清原子和分子的细致的量子力学结构的道路上存在着两个障碍:即使是最好的分光计,其分辨率还是不够高的;原子和分子本身存在着有使谱线变宽的一些效应。后者中最重要的就是多普勒效应。有许多科学工作者一直致力于克服和消除谱线的多普勒变宽的工作。假如有可能只去观察垂直于光的传播方向运动的那些原子和分子的话,那么就能获得真正的谱线形状,而饱和光谱法就是这样一种技术。虽然这是一种高分辨的技术,然而它所观察到的仅是少数径向速度为零的原子和分子,因此灵敏度较低。

最近有三个研究小组几乎同时验证了在钠蒸气中没有多普勒变宽的双光子吸收,从而打开了用波长可调激光器实现高分辨率光谱的一条新途径。如果两个光子具有相等但相反的动量,则在双光子吸收过程中就没有多普勒变宽效应。这个新的高分辨率技术是激光饱和光谱技术的扩展和补充,但它比饱和光谱技术有两个优点。首先,它观察的不再限于少数径向速度为零的原子和分子,而是具有各种速度的原子和分子,因此灵敏度大大提高了。其次,由于利用双光子,因此就有个频率加倍的效应,就可使通常需要在紫外区域研究的问题,用可见区激光器来实现,而使用可见光激光器是一个显著的优点,因为目前可以得到性能极好的这种激光器。

双光子吸收技术已用于消除多普勒效应,超精细结构的测定,与原子束联用发展了原子束光谱法。用这种技术已经能直接观察原子能阶位移。该技术不仅用于原子体系的研究,而且最近已用于分子体系,用于观察 CH_3F 分子的 ν_3 带。虽然这种技术暂时还只为一些物理学方面的科学工作者所掌握,但是这种先进的技术却为研究分析精细化学组成和物质结构提供了广阔的前景,为分析工作者将分析工作提高到一个全新的水平打开了大门。

8. 在光谱方面的其他应用

激光器的大功率高亮度特性,使得其他一些光谱技术更为简单而有效。这方面最明显的例子就是与原子或分子能阶的共振激发有关的“经典”技术,如能阶交叉光谱,量子拍频光谱等,此外,利用激光相干特性的外差光谱法也是一个突出的成就。

(1) 能阶交叉光谱

用改变外磁场的方式造成能级交叉,就会看到发出的荧光在偏振和强度的角分布上发生变化。这种能级交叉现象很早就用来研究谱线的精细结构。所观察到的线宽,一般说取决于

交叉能阶的辐射寿命。如果能用很短的脉冲,激发大量的原子,那么,就容易选择比一般寿命为长的原子作为观测的主要对象,这样就能得到更窄的谱线。用一般的脉冲灯是无法作这种滞后测量的,而脉冲激光器就很容易作到这一点。近来已有一些工作得到了 $\text{Na}3^2P_{3/2}$ 能阶超精细分裂,精度比以前的测定高得多。

(2) 量子拍频光谱

短脉冲激发,可以造成激发能阶非常接近,但又不是重迭的相干原子,在这种原子回到共同的基态时,相互之间产生干涉,发出的荧光就造成了某频率的调制,这个调制的频率,取决于能态之间的分裂。用这种拍频技术研究能级的分裂不受变宽的影响,也不受外电磁场的影响。用一般的光学激发作这种研究只能得到较低的调制频率,而且强度极低。

短脉冲的激光器有极高的时间分辨率,能造成大信噪比的拍频信号,从而更加准确地测定出能阶分裂情况,最近有人用几个毫微秒的短脉冲,得到了很好的拍频信号,对信号进行傅里叶分析,测得间隔为几个兆赫的能阶分裂。

(3) 外差光谱

窄带的连续可调激光器的出现,使得可以把电子学上的外差方法用到光学领域内。用可调激光器作本级振荡器,把它与信号光混合起来,混合之后的光信号用平方律探测器接收。这种混合信号除了两个光源的自混项之外,还造成一个射频信号,它反应了外来信号光在激光频率上所含有的信息。电子学处理可以使这个装置成为一个非常窄的滤光器,而且是可调的。这种装置可测量大气污染物的红外发射光谱。它可以测多种组分的瞬时浓度。它能检测 10^{-6} 厘米⁻¹ 光谱宽度内的信息,这比室温下的多普勒宽度 10^{-4} 厘米⁻¹ 还要窄,因此特异性强。

9. 关于“X 射线激光”

自激光技术出现以来,对有可能使晶胞内的无透镜三维照相术成为可能的“X 射线激光器”,引起了很多研究工作者的兴趣。优他大学三位实验工作者用铍玻璃激光照射在两块玻璃板之间由硫酸铜凝胶做成的靶产生了等离子体,此等离子体的辐射中的一部分他们认为是“X 射线激光”。后来证明这种“X 射线激光”既非 X 射线也非激光。要获得 X 射线光谱区的受激发射,困难很多,牵涉到是否有一种适当的介质来产生受激发射,最近原子离子的受激发射带来了新的希望。行波放电系统产生的三价碳离子的共振跃迁引起的发射已观察到两条受激谱线都接近 1550 埃。巴黎大学化学物理实验室的研究工作者已成功地将铝离子 (Al^{3+}) 光谱中 117.41 埃的谱线强度增强了 17%。可以期望不久的将来第一台“X 射线激光器”将可问世。“X 射线激光器”用于通讯和武器还是比较遥远的事,但在化学分析方面将能有下述的应用:

(1) 10^{-15} 秒的脉冲能“冻结”如相转变这类运动的形式。由激波压缩引起的晶态变化可进行拍照。

(2) 通过衍射的 X-光荧光对各种元素进行遥测。

(3) 通过方和斐全息照相用电子显微镜读出干涉花样,1000 埃以下的物体能再行成象。

(4) 进行截面速率和时间及尚未探讨的光谱区的基本研究。一种单模 X 射线激光能聚焦到一个原子上。

(5) 在光学工艺上能产生显微干涉花样,这种花样使分布反馈激光及高频固态电子设备成为可能。

二、热 源

1. 微区分析

激光的高强度和高度方向性,使它可用来蒸发样品的微小区域,实现所谓微区分析。激光微区探针(激光微区光谱),1962年 Brech 首次应用。先用光学显微镜选好样品的微小部位(10~500微米),然后用激光照射,试样吸收激光的能量加热蒸发,被蒸发的气体再用辅助电极继续激发发光。谱线强度和试样中元素的浓度成正比。该法的优点是:

(1) 一次发光, Li~U 68 个元素都能分析出,一次照射时间只需 15 秒,因此短时间内可处理多个样品,以及进行样品中多处地方的分析。

(2) 试样灰化,电极加工,研磨及碳蒸发等前处理的工作可以不要。

(3) 试样损伤少,可用于成品的检验。极端凸凹不平的表面也可进行分析。不含于表面的杂质也可探测出来。

(4) 除金属及合金外,陶器、磁器、水泥制品、矿石等皆可保持原状进行分析。

(5) 基体效应小

(6) 一般的试样在空气中也可进行,操作方便,也易于选择样品中分析的部位。

定性分析上的问题:

发光时间极短,因此对分光器的要求高。检出极限和分光器的明度、激光的种类、辅助电极的条件、试样的种类和状态、底板的感度以及显象时间的长短有关。一般讲对原子序数小的元素比 X 射线微区分析好,重复性和直流电弧差不多。检出极限因元素种类不同而不同,在 10^{-6} ~ 10^{-14} 克的范围。

定量分析上的问题:

保证试料及标准样品的均质性,还是很值得研究的课题。一般将金属或氧化物的粉末与石墨粉末混合压缩成标准试料。也有用与树脂、氧化铝、硼酸锂混合的实验报告。

石田良平等对在该法中金属的耗损以及自吸现象进行了研究。

样品热处理对该法的影响也有研究报导。

我国桂林冶金地质研究所对激光微区光谱用于解决矿物研究,对装置的研制、样品的制备及定性定量方面作了一些探讨。

北京矿冶研究院对激光微区光谱定量分析也作了试验。

2. 原子化技术

在原子吸收光谱中,可用激光来将固体样品直接蒸发,这样可以免除样品处理方面的很多麻烦。更为重要的是,用激光蒸发样品,可以方便地选择样品的特定部位进行分析。为了避免金属在空气中氧化,被测试样可放在惰性气体中,用激光光束去照射。这种技术在分析航空和空间技术领域使用的难熔金属合金时将是非常有用的。

近来苏联人将激光激发器用于分析岩石及各种激光玻璃中的 Cu、Ag、Mn 和 Zn。用通以脉冲电流的空心阴极灯作背景光源,这样 Ag、Cu、Mn、Zn 发射谱线的强度可分别增加 130、100、50、30 倍,检测极限: Cu 或 Ag 为 2×10^{-11} 克, Mn 为 1×10^{-10} 克, Zn 为 2×10^{-10} 克,在激光玻璃的固体样品中, Cu、Zn、Mn 可检测的百分比分别为 2×10^{-5} 、 6×10^{-5} 、 1×10^{-4} %, 相对标准偏差为 15~18%。

3. 激光裂解色谱

裂解气相色谱是把样品裂解后进行气相色谱分析的一种技术。这个方法最初用于剖析不挥发性的有机物,后来随着高分子剖析工作发展的需要和裂解技术不断发展,裂解气相色谱已经广泛地应用于高分子材料的结构分析和单体成分分析,并且也用于高分子的立体规整度的测定,如聚乙烯的等规度的测定。

就裂解色谱来讲,关键是裂解技术。如果裂解技术能达到象质谱在真空下把大分子打碎为碎片那样稳定、重复和可靠的水平的話,无疑裂解色谱将取得更大的发展,并有可能部分地取代质谱技术。但是,已有的裂解技术在稳定可靠等方面仍存在不少问题。目前广泛采用的有黄金管状裂解器、热丝、热带裂解器、不同功率居里点裂解器以及电容放电裂解器等等,这些裂解器的一个很大的缺点是,温度上升时间(即从开始升温到达到指定裂解温度所需要的时间)过长,这个时间越长,特征性越差,二次反应越多,因而裂解谱图越复杂,高分子差异的特征性越不明显。老方法最大上升时间可达50秒,这给技术的应用和谱图的判断带来许多困难。采用激光裂解方法,可使上升时间缩短为~10微秒,这是迄今所知的最短的上升时间,从而使裂解色谱具有特征性强、谱图单一和重复性好等优点。本所工作的结果和上海有机所在激光裂解工作上取得的成绩都说明了这一问题,因而可以认为激光作为裂解手段是大有前途的。但是,目前激光裂解也还存在一些问题,如激光器较贵,温度不好调节等等,这些局限性是有待克服的。

国外在激光裂解方面主要是采用红宝石或钕玻璃激光器,但是对高分子来说这种激光器的波长不适于吸收,因此所需激光的功率较大,而且要加一些辅助手段(例如加黑色碳粉帮助吸收),结果反而使裂解产品复杂化。我国较早地使用CO₂激光器作为裂解能源,取得了较好的结果。

4. 激光用于质谱

激光可用在质谱计中蒸发或电离分子,激光的高能量脉冲既可以作为取样方法,也可以作为电离手段。在2500°C以上测定热力学量时,它是一种很有前途的工具。对于研究短脉冲周期内的瞬时现象,它也是一种有力的方法。激光-质谱计适合于各种固体物质(矿物、半导体、聚合物)的分析,用它很容易在固体表面上有选择地取样,而很少影响样品的其他部分,这对于研究某些不能处于高温环境下的固体结构和组成变化是非常合适的。但是,这方面的进展还是较慢的,原因可能有两个方面,一是聚焦点的温度难于控制,二是离子流持续时间短(<1毫秒),只有用脉冲系统的质谱计才能分析。

从某些报导看,激光-质谱计比较适合于聚合物及芳香系有机化合物的分析。有人用最大输出功率为5.4焦耳的红宝石激光器和Bendix型飞行时间质谱计,分析了多种芳香系有机化合物,并将其中一些结果与25电子伏特电子轰击的质谱加以比较。结果表明,激光-质谱计的谱图有显著的分子离子峰,数据质量优于电子轰击质谱。此外,激光-质谱计还具有设备简单和分析快速的长处。

由于激光能量高,单色性能好,因此用它可将样品分子按一定的方式断裂,例如可选择性地激发缩氨酸晶格上H键断裂点(3300厘米⁻¹),使之蒸发。这种选择性的激发,也可以用来分离同位素。这会进一步提高质谱的特异性和灵敏度。近来有人提出用两步光致电离法来提高灵敏度,即用某一频率的激光选择性地产生激发态原子,再用另一频率的激光将它电离。这

(下转第30页)

系数。

还有一个相似性关系是激光增益系数与几何参量之间的关系,增益系数较难准确地测量。实验中发现未饱和多普勒线宽中心增益大致有如下关系:

$$G_m = \varepsilon \frac{L}{D} \quad (7)$$

式中 ε 为一常数。而未饱和多普勒线宽中心增益的理论表达式为

$$G_m = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\left(n_2 - \frac{g_2}{g_1} n_1\right) L}{\tau_{\text{自发}}} \frac{\lambda_2}{8\pi} \quad (8)$$

式中 $\tau_{\text{自发}}$ 为激光波长 λ 的自发辐射系数;

g_2 和 g_1 分别为上下两能级的权重;

n_2 和 n_1 为上下激光能级的集居的浓度;

$\Delta\nu_D$ 为多普勒半宽度:

$$\Delta\nu_D = \sqrt{\frac{8kT}{M} \ln 2} \frac{1}{\lambda} \quad (9)$$

式中: M ——蒸汽原子克原子量;

k ——玻耳兹曼系数;

T ——工作物质的温度。

对氦-镉激光,多普勒半宽度约为 850 兆周。

由(8)式及(7)式可知, $n_2 - \frac{g_2}{g_1} n_1 \approx n_2 \propto \frac{1}{D}$ 。表明了激光上能级集居数浓度反比于管径。

参 考 资 料

- [1] Silfvast W. T. et al.; *Appl. Phys. Lett.*, **19** (1971), 445.
- [2] Piper J. A. et al.; *Jour. Phys. D. Appl. Phys.*, **8** (1975), 127.
- [3] McKenzie A. L.; *Jour. Phys. B. Appl. mol. Phys.*, **7** (1974), L141.
- [4] Hettori et al.; *IEEE Jour. Quant. Elec.*, **10** (1974), 739.
- [5] Piper J. A. et al.; *Opt. Comm.*, **13** (1975), 122.
- [6] Watanabe S. et al.; *Japan Jour. Appl. Phys.*, **11** (1972), 600.
- [7] Csillag C. et al.; *Phys. Lett.*, **50A** (1974), 13.
- [8] Collins G. J.; *Jour. Appl. Phys.*, **44** (1974), 4633.
- [9] Fukuda S. et al.; *Japan Jour. Appl. Phys.*, **13** (1974), 667.
- [10] Engel V.; «Ionized Gases», 1950, London.

(上接第 44 页)

样就得到了对特定能态分子高度敏感的鉴定器。这种鉴定器对分子束技术和波谱学来说,都将有很大价值。

激光技术正在飞速发展,在各学科领域中的应用也是日新月异。上面列举的问题,只是涉及分析化学的某些侧面。然而,即使从这些不完整的材料也不难体察到激光技术对于分析化学正在产生和可能产生的巨大影响和推动。用激光所从事的一些工作绝不是常规手段的改进提高,而是常规手段所不能代替的。随着激光应用的日益普及和深入,随着激光技术本身的进一步完善,使用激光的分析手段必然要刷新常规手段提供的数据,因而也必将进一步改变分析化学的面貌。