

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1974

04.74.06

CNEA - IN- 8/150

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

AREA INVESTIGACION, DESARROLLOS Y SERVICIOS

DEPARTAMENTO DE METALURGIA

APLICACIONES DE LA MICROSONDA LASER

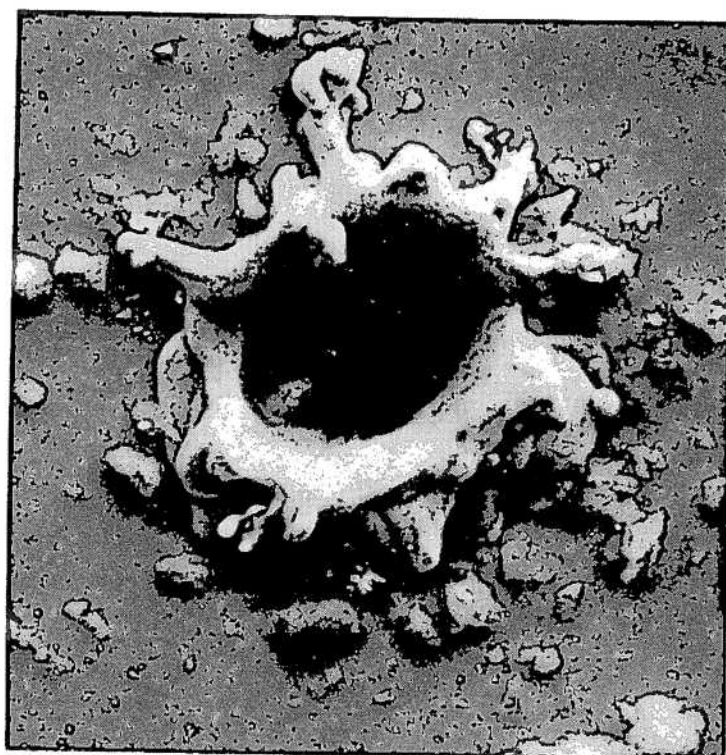
Héctor ESPEJO

Tulio A. PALACIOS

Héctor T. PRILUTZKY

Buenos Aires - ARGENTINA

- 1974 -



Cráter producido por el impacto del haz laser sobre una muestra pulida de acero.

Micrografía obtenida con el Microscopio electrónico de barrido. Aumento 1000.

Diámetro del cráter 31 micrones aprox.

APLICACIONES DE LA MICROSONDA LASER

Héctor ESPEJO

Tulio A. PALACIOS

Héctor T. PRILUTZKY

(+)

R E S U M E N

Un nuevo equipo de microanálisis, el microanalizador espectral por excitación a laser (Microsonda laser) se describe en todas sus partes y en sus alcances.

Se presentan los principales detalles del equipo existente en el Departamento de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica, República Argentina y se dan ejemplos de aplicación en distintas disciplinas, como ser: metalurgia, biología, geología, etc.

A diferencia de otros métodos de microanálisis éste no requiere singular preparación previa de la muestra ni tampoco colocarla en vacío o atmósferas especiales lo que facilita y acelera en ciertos casos los tiempos de operación y análisis.

(+) Area Investigación, Desarrollos y Servicios.

Departamento de Metalurgia.

Comisión Nacional de Energía Atómica - R. Argentina.

APLICACIONES DE LA MICROSONDA LASER

I N D I C E

- I - Introducción.
- II - Breve historia del desarrollo de esta técnica.
- III - Principio del método.
- IV - El laser como fuente de excitación.
- V - Fenómenos de Bombardeo.
- VI - Descripción del equipo LMA 1 y su operación.
- VII - Equipos auxiliares.
 - VII-1) Proyector de espectros.
 - VII-2) Conjunto microfotodensitómetro y registrador.
- VIII- Principio del Análisis cuantitativo.
- IX - La microsonda laser como técnica de muestreo.
- X - Aplicaciones de la microsonda laser.
 - X-1) Metalúrgicas.
 - X-2) Análisis isotópico.
 - X-3) Biológicas.
 - X-4) Criminología y química forense.
 - X-5) Geología y mineralogía.
 - X-6) Otras aplicaciones.
- XI - ANEXO : Q-switch.
- XII- Conclusiones.
- XIII- Agradecimientos.
- XIV - Figuras.
- XV - Bibliografía.

APLICACIONES DE LA MICROSONDA LASER

I - INTRODUCCION

Tanto en el estudio de metales y aleaciones como en geología o mismo en biología como también en muchas otras ramas de la ciencia, los análisis de materiales requieren investigar áreas microscópicas de la muestra con el fin de efectuar estudios de composición química, identificación de nuevos compuestos, cinéticas, precipitaciones, etc.

En los últimos años, veinte para ser más precisos, dos instrumentos han acaparado la atención en muchos países del mundo. Ellos son : la microsonda electrónica y el microanalizador espectral por emisión con excitación a laser que han permitido una apertura notable a la identificación y conocimiento de los materiales en lo que respecta a su microestructura.

Las ventajas del equipo que nos ocupa y que denominaremos más simplemente "microsonda laser", incluye una considerable simplificación en ciertos casos de la preparación de la muestra, no trabajar en vacío como así también hacer uso de los desarrollos de la espectroscopía de emisión óptica cuyos alcances son utilizados por esta técnica.

Luego de una breve presentación sobre el funcionamiento del laser como base de la excitación, se describe en todas sus partes el equipo existente en el laboratorio de Análisis Especiales del Departamento de Metalurgia - C.N.E.A. (o), sus alcances y las aplicaciones puestas en práctica corriente junto con un resumen de la bibliografía actual.

Se hace mención finalmente de aquellos métodos especialmente diseñados como "productor" de muestras y posterior análisis por las técnicas de espectrometría alfa, gama, espectrometría de masas o bien por medición de actividad neutrónica.

(o) Microanalizador por excitación a Laser IMA 1 producido por VEB Carl Zeiss - Jena, DDR.-

II) BREVE HISTORIA DEL DESARROLLO DE ESTA TECNICA

Inmediatamente a la aparición práctica del laser (&), se planearon las posibilidades de su utilización como excitador para producir espectros luminosos como base de una técnica de microanálisis.

BRECH y CROSS (1) fueron los pioneros de estos desarrollos pero tuvieron inconvenientes producto del uso de un laser de baja potencia. Simultáneamente DEBRAS-GUEDON y LIODEC (2) en Francia, usando un laser de mucha mayor potencia (Laser comandado ó Q-switch) obtuvieron resultados satisfactorios y efectuaron los primeros espectrogramas de la radiación resultante.

Posteriormente el uso de electrodos suplementarios para excitación del microplasma producido por la vaporización del material impactado por el laser fué iniciado por BRECH y SCHUCH también en Estados Unidos en 1963.

Recién a partir de la inclusión práctica de este aditamento se llega a presentar un modelo comercial aparte de los prototipos existentes en diversas partes del mundo.

Como una prueba más de la constante evolución que presenta la época que vivimos, el desarrollo y construcción del equipamiento se incrementa en muy poco tiempo y así llegamos a 1966 en que el equipo que poseemos es presentado por la firma Carl Zeiss en la Conferencia de química analítica de Budapest en 1966.

Conjuntamente a ello van apareciendo trabajos específicos, análisis de los prototipos, resúmenes de las aplicaciones, nuevos desarrollos, etc. y un primer texto completo de revisión debido a H.MOENKE y L. MOENKE-BLANKENBURG (5).

(&) El primer laser sólido práctico fué presentado por MAIMAN (3) en 1960 a partir de los trabajos teóricos de SCHAWLOW y TOWNES (4). Muchas otras referencias al respecto podrán ser citadas acá pero dejaremos de lado todas las que se refieran específicamente a los laser gaseosos y a aquellos construídos con materiales semiconductores.

III) PRINCIPIO DEL METODO

La microsonda laser se basa en el siguiente principio: un haz de luz monocromático y coherente, emitido por un laser sólido se focaliza a través de un sistema óptico (microscopio) de manera de obtener sobre la muestra a analizar un haz de diámetro variable entre diez y doscientos cincuenta micrones, obteniéndose sobre la superficie de impacto concentrada toda la potencia de dicha radiación.

En el punto de impacto se desarrolla suficiente temperatura como para fundir un microvolumen de la muestra produciéndose un verdadero cráter y posterior vaporización del material contenido.

Se consigue realmente por medio de esta excitación, un cambio de fase que lleva al material del estado sólido al gaseoso.

Sobre este gas parcialmente ionizado (microplasma) se hace saltar una chispa al estar colocados en sus proximidades un par de electrodos de carbón (u otro material según el caso) en forma sincronizada con el impacto del laser.

La chispa sobreexcita a los átomos produciéndose un destello luminoso intenso que es característico del material contenido en el microvolumen.vaporizado.

La luz producida se analiza en un espectrógrafo obteniéndose un espectro de líneas sobre una placa fotográfica.

Las líneas resultantes se miden fotométricamente calculando las intensidades relativas a partir de las curvas de calibración de la emulsión utilizada en la placa.

El interés es doble en el sentido de que por el reconocimiento de las posiciones de las líneas se puede realizar un análisis cualitativo del material y a su vez analizando las intensidades de las líneas espectrales frente a las correspondientes a muestras patrones se efectúa un análisis cuantitativo complementario.

El conjunto del microscopio que permite focalizar el haz laser puede también posibilitar la observación microscópica de la muestra decidiendo la región a analizar.

Desde el punto de vista de la observación de las muestras, el equipo permite hacerlo mediante luz reflejada, luz trans-

mitida o bien con luz polarizada dependiendo del tipo de muestra (muestras posibles pueden ser: metálicas, cortes petrográficos, muestras biológicas, etc.)

IV) EL LASER COMO FUENTE DE EXCITACION

Consideramos necesario reveer en forma muy elemental los principios básicos en que se basa el funcionamiento de un amplificador luminoso ó laser.

Este se caracteriza por ser una fuente de energía en el visible ó infrarojo cercano con propiedades únicas que a pesar que ya hace unos cincuenta años que se lo predijo teóricamente por EINSTEIN en 1917, no fué sino en 1960 que MAIMAN (3) logró que funcionara realmente.

Realmente la aparición del fenómeno "maser" fué lo que impulsó el desarrollo del laser.

El fenómeno que nos ocupa de por sí, ha resultado muy valioso tanto para las aplicaciones científicas (investigación, comunicaciones, medicina, microanálisis, etc.) como tecnológicas. (soldadura, corte de piezas de grandes espesores, etc.)

La característica particular de este amplificador luminoso está relacionada directamente con el fenómeno físico de la emisión estimulada de luz (LASER : siglas de "Light Amplification by Stimulation Emission of Radiation "). Esto significa que a un átomo se lo puede forzar, es decir estimular, por aplicación de un campo electromagnético exterior (fenómeno maser) o una radiación luminosa (fenómeno laser) exterior para que emita un cuanto de luz(en el caso del laser) de una longitud de onda determinada.

Durante el proceso se amplifica el campo exterior debido a que la energía emitida por la partícula durante la transición del estado excitado al fundamental, sale del átomo con exactamente la misma dirección y la misma fase que la radiación exterior incidente (luz en nuestro caso). Resulta de dicho proceso la emisión de una radiación luminosa monocromática y espacialmente coherente.

Dicha radiación es posible convertirla en un haz estrecho por la configuración del resonador propiamente dicho o bien por una disposición óptica adecuada fuera de él. En dicho haz entonces se encuentra localizada una muy alta densidad de potencia que será

volcada en un microvolumen del material a analizar.

El resonador laser propiamente dicho se lo puede describir de la siguiente manera: los átomos activos deben encontrarse situados en la red cristalina formando un conjunto perfectamente transparente desde el punto de vista óptico.

El método de excitación puede ser a) una lámpara tipo "flash" usada en los laser sólidos ó b) una descarga eléctrica para los laser de tipo gaseoso.

A la radiación original producida en el resonador se le debe dar mediante el paso repetido dentro de la estructura cristalina una buena probabilidad de encontrar nuevos átomos y a su vez estimularlos de manera que sea preponderante el factor de amplificación.

Esto último se consigue enmarcando el camino libre de la red cristalina por dos espejos extremos (uno plano y otro en forma de prisma) lográndose que la radiación reflejada por uno de ellos y continuamente reforzada alcance una cierta magnitud, pase a través del otro que es semitransparente y se logre un haz prácticamente paralelo dentro de la vigésima de grado y concentrado, resultando físicamente la descripción de la Fig.2.

El rubí (Al_2O_3 con 0,05 % de Cr_2O_3), es típico para la construcción de un laser sólido. Los átomos de Cr, son los ópticamente activos que se excitan por la acción de la lámpara flash. La longitud de onda resultante es de $6943 \text{ \AA}$.

Este tipo de laser es especial para su uso con la técnica Q-switch lográndose un impulso muy corto pero de gran intensidad a la vez. El tiempo de duración es del orden de los nano segundos ($1 \text{ nseg} = 10^{-9} \text{ seg}$) y la potencia de cresta es del orden de los MW con una divergencia de 10^{-3} rad . (ver ANEXO).

El tipo de laser que dispone el equipo, es de cuarzo (SiO₂) dopado con Ny^{3+} siendo su longitud de onda de $10690 \text{ \AA}$ estando dicha radiación fuera del espectro visible (más precisamente en el infrarrojo cercano)

El cabezal laser (resonador más lámpara flash) tiene diferentes diseños. En un principio digamos que al utilizarrubí la lámpara flash envuelve al resonador según se vé en la Fig.3. En el caso particular nuestro, la lámpara flash y el resonador son de forma cilíndrica y colocados en las líneas focales de un sistema reflector de sección elíptica. (Fig. 4)

La construcción aludida asegura que aquella radiación emitida por la lámpara flash que no excita al resonador directamente gracias a los reflejos que se producen en el espejo elíptico llegan al cristal laser aumentando así la eficiencia del conjunto.

Resumiendo: en un cabezal laser sólido se distinguen siempre dos partes que son: el resonador propiamente dicho junto con la lámpara flash: esta última alimentada por una fuente exterior que provee unos 2 KV aproximadamente en nuestro caso.

En cuanto a la barra cristalina debe ser perfecta cristalográficamente hablando, debe existir un ajuste de la orientación respecto a su eje principal junto con absoluto diseño correcto de las caras reflejantes.

V) FENOMENOS DE BOMBARDEO

La interacción del haz de laser con un metal por ejemplo es un fenómeno complejo por la variedad de interacciones que ocurren (48)

Analizaremos el hecho efectuando un balance de las potencias puestas en juego. El diagrama de bloques de la fig. 5, representa las potencias macroscópicas balanceadas en un cierto instante de tiempo durante la interacción de un haz laser con la materia.

Sólo una fracción del haz es absorbida por el metal ya que el resto se pierde por reflexión y dispersión antes de llegar a él. Las pérdidas por dispersión incluyen una parte que es debido al material evaporado y eyectado del cráter. Las pérdidas por reflexión son debidas a interacciones entre el haz y los elementos ópticos de focalización.

La potencia absorbida se convertirá en su mayor parte en calor así es que la temperatura del punto de impacto alcanza el valor de vaporización y lo sobrepasa. Al mismo tiempo se inicia un proceso de difusión térmica. Como resultado de esta interacción se produce una remoción del material debido a : vaporización, desarrollo de una alta presión dentro del cráter por la expansión del vapor y por último la formación de una capa fundida.

Ha sido demostrado que la mayor parte del material expulsado lo hace en forma líquida.

Pero otros fenómenos ocurren también como son las pér-

didas por reflexión propias de cada material, las pérdidas por re-radiación por el calentamiento, la difusión térmica, etc. Esta última produce la fusión del metal cuya mayor parte será expulsado por la formación de vapor a alta presión pero a su vez una porción quedará en el cráter. La elevación de la temperatura en la zona adyacente puede incluso modificar la estructura metalográfica (GEGUS (16))

La acción del vapor a alta presión es producir una expulsión de material vaporizado con una consiguiente pérdida de material debido al exceso de energía cinética.

El cuadro sinóptico de CHUNK y ROSE (48) es por demás descriptivo de los fenómenos de bombardeo que nos ocupan.

VI) DESCRIPCION DEL EQUIPO LMA 1 Y SU OPERACION

El microanalizador LMA 1, se compone de un microscopio convencional el cual posee anexado en su parte superior el cabezal laser excitador. En un mueble separado se encuentran las fuentes reguladas y estabilizadas de tensión para alimentar la lámpara flash y el par de electrodos sobreexcitadores.

El microscopio LM está montado así, sobre un banco óptico y éste a su vez adaptado a un espectrógrafo analizador.

En cuanto al microscopio, las posibilidades de iluminación y observación son las siguientes:

a) observación de la muestra a analizar con diferentes aumentos. Es posible efectuar la observación con luz reflejada para muestras macizas ó por luz transmitida para muestras muy delgadas. Como opción adicional se puede usar luz polarizada o campo claro.

b) Focalización de la radiación laser sobre la zona a analizar elegida. Mediante el uso de objetivos y diafragmas intercambiables es posible lograr haces que pueden variar entre diez y doscientos cincuenta micrones de diámetro.

c) El centrado y ubicación de los electrodos que producirán la descarga sobre el microplasma producido. Dicho posicionamiento es fundamental para que la radiación luminosa incida apropiadamente sobre el espectrógrafo.

d) Posibilitar el acoplamiento de dispositivos para el registro fotográfico de la zona elegida y también los cráteres producidos después del disparo del laser.

Entre la lente objetivo del microscopio y la platina portamuestras se encuentran los portaelectrodos ajustables que sirven para colocar dos electrodos de carbón u otro material afilados (se estima en 10° el ángulo plano que subtiende la punta afilada) con la siguiente misión: Según se indicó anteriormente el impacto del laser produce sobre la muestra calor localizado suficientemente como para vaporizar un microvolumen del material. El vapor parcialmente ionizado o microplasma es necesario sobreexcitarle mediante la descarga de un arco en su seno para lograr una emisión luminosa característica. En realidad lo que se produce es la descarga de un circuito eléctrico cuyos parámetros principales son la inductancia y la capacidad. La tensión máxima que se puede alcanzar son 5 KV.

Los parámetros L y C, caracterizan la intensidad y la duración de la descarga y llegan a regir la frecuencia de repetición.

Es condición necesaria previo al disparo del laser sobre la zona elegida, que los electrodos estén bien centrados según tres sentidos: distancia correcta entre sus extremos, distancia entre ellos y la muestra y por último distancia entre ellos y la apertura del espectrógrafo.

En el mueble están incorporadas las dos fuentes de tensión: para la lámpara flash y la de excitación de los dos electrodos.

La Fig. 6, representa el conjunto del equipo existente en el laboratorio.

En el esquema de la Fig. 7, se observa el conjunto del microscopio y la platina portaprobetas.

En la Fig.8 está indicada la óptica completa del microscopio LM con todas las posibilidades de observación descritas anteriormente. Se vé con claridad la posición del cabezal laser.

El espectrógrafo utilizado en la configuración presentada del microanalizador LMA 1, es el 2m PGS 2, de la Carl Zeiss de red plana apto para exámenes espectrográficos en el margen espectral visible y UV. El principio básico de la óptica es la disposición de la red plana según EBERT con óptica catadrióptica.

Se considera de interés presentar previo a la descripción de este elemento, indicaciones sobre las características que debe presentar la adaptación óptica entre la fuente luminosa y la entrada al espectrógrafo.

Es fundamental el camino óptico de la radiación luminosa fuera del espectrógrafo hasta la rendija de entrada. Se distin-

guen dos posibilidades a) sistema formador-adaptador de la imagen intermedia b) sistema de la imagen formada directamente.

En el caso a) se emplean 3 condensadores como indica la figura 9. Se utiliza una lente intermedia cuya imagen sirve para el centrado de la fuente luminosa. Es de mucho interés esta configuración ya que se obtienen los resultados analíticos más exactos puesto que la rendija de entrada está siempre iluminada homogéneamente. El acromático $f = 75,8$ forma la imagen de la fuente S ampliada aproximadamente 3 veces en un plano que se halla detrás del acromático $f = 150$. Dicha imagen intermedia se amplía 6 veces todavía por el condensador $f = 340$ sobre la rendija adicional de modo que se obtiene en todo el proceso una ampliación total de 18 veces de la imagen correspondiente a la fuente luminosa.

Las distancias en el sistema formador de imágenes se encuentran tabuladas. El microscopio tiene un dispositivo de iluminación por el cual se obtiene una proyección de la silueta de los dos electrodos sobre la cruz de ajuste de la entrada del espectrógrafo.

Para el caso b) se obtiene una formación directa de la imagen de la fuente luminosa sobre la rendija del espectrógrafo pero por lo general no se usa este sistema en los análisis cuantitativos puesto que no se abarca normalmente todo el destello producido y no es tan buena la reproducibilidad de los resultados.

Utilizando este sistema en forma rutinaria es de tener muy especialmente en cuenta que se forme la misma zona de la descarga sobre la rendija de entrada.

La graduación de la rendija de entrada es importante para efectuar un aprovechamiento lo más completo posible de la resolución del espectrógrafo (entendiéndose como tal la capacidad de separar líneas espectrales continuas) como así también controlar la intensidad del espectro (en nuestro caso se consigue una apertura máxima de 0,3 mm graduable en pasos de 0,001 mm)

La separación que presentará la rendija está ligada estrechamente al ancho de banda de la radiación y se toma en cuenta un ancho d_0 fundamental que equivale a la mínima separación entre líneas.

Retomemos nuevamente la descripción del espectrógrafo: El camino óptico se halla indicado en la Fig. 10, donde los rayos de luz pasan a través de la rendija () e inciden sobre un espejo de desviación () el cual refleja la luz hacia la parte inferior () de un gran espejo cóncavo () que a su vez los refleja en

forma paralela hacia la red ().

Posteriormente a la reflexión por la red de difracción los haces de luz llegan a la parte superior () del espejo cóncavo que los reúne nuevamente en forma paralela produciéndose un espectro en el plano de la placa (). La red que es uno de los elementos más delicados del conjunto está dispuesta en forma giratoria e intercambiable para la toma de diferentes márgenes de longitudes de onda y órdenes del espectro.

Las líneas espectrales no son curvas y el campo de la imagen es casi plano con lo cual no es necesario curvar la placa fotográfica.

Existe un dispositivo complementario con cuya aplicación se hace pasar la radiación dos veces sobre la red de difracción.

La fig. 11, representa el camino óptico particular que se consigue. Una parte de la luz difractada en la red propiamente dicha, llega hacia un espejo plano () se refleja nuevamente hacia la red y sólo luego de una nueva dispersión va hacia el espejo cóncavo. Así conceptuado el espectro producido se denomina "segundo espectro", existiendo por consiguiente un segundo orden espectral del primer espectro (en el paso simple) y un segundo orden espectral del segundo espectro (en el doble paso). Este mecanismo interesante permite duplicar la dispersión junto con un aumento del poder resolutivo. Aparecen sobre la placa uno debajo del otro no recubriéndose recíprocamente.

Existen naturalmente otros elementos como ser colimadores, filtros, diafragmas incorporados cuyas características, usos y cualidades son propias del equipo y están fuera de esta descripción.

Para terminar con esta parte digamos algunos detalles del chasis porta-placa y su mecanismo de desplazamiento. El chasis en su conjunto tiene un margen de desplazamiento de 76 mm y con los siguientes movimientos a) hacia arriba en forma continua b) descenso en forma continua c) paso a paso hacia arriba y hacia abajo y d) totalmente manual. Ahora bien, entre cada exposición y la subsiguiente se efectúa un desplazamiento controlable para evitar superposición de los espectros resultantes.

Dentro del margen espectral $2000-7800 \text{ \AA}$, este equipo posee una escala de longitudes de onda que es posible proyectarla sobre la placa para superponerla al espectro.

Un tipo de placa fotográfica utilizada en este espectrógrafo es la ORWO WO3 ortocromática de la VEB Filmfabrik (Wolfsburg DDR) de 24 x 9 cm.

VII) EQUIPOS AUXILIARES

VII - 1) PROYECTOR DE ESPECTROS.

Los métodos de análisis espectroquímicos de tipo cualitativo por comparación pueden en primera aproximación efectuarse con el uso de este proyector de espectros.

Ello consiste en comparar dos espectros: uno el desconocido y otro/s pertenecientes a muestras patrones o curvas espectrales tabuladas. En cuanto a los métodos de análisis semicuantitativos el equipo permite llegar a apreciar y comparar grados de ennegrecimiento de las líneas espectrales entre sí obtenidas o bien comparándolos contra patrones de ennegrecimiento.

Los espectros tomados sobre placas o bien sobre películas se proyectan sobre una pantalla blanca con un aumento (20 x) permitiendo la observación simultánea entre varias personas.

La determinación de las longitudes de onda es factible por medición de distancias entre líneas superponiendo una escala milimétrica. La Fig. 12, presenta nuestro proyector de espectros SP2 de la Carl Zeiss.

VII - 2) CONJUNTO MICROFOTODENSITOMETRO(GII) y REGISTRADOR(GIB1)

El conjunto de medición fotométrica está integrado por el microfotodensitómetro G II y el registrador G1 B1 de la C. Zeiss, los cuales se utilizan para efectuar la medida y registro correspondiente de las intensidades de las líneas espectrales presentes en la placa obtenida.

El equipo GII está adaptado especialmente para medidas de placas planas con registros lineales (caso del 2mPGS 2) aunque con aditamentos especiales puede hacer análisis de tipo radial (diagramas de Debye-Scherrer, diagrama de difracción de electrones, etc.)

En cuanto al G1B1 es un registrador de compensación adaptado al caso de registro de mínimas corrientes de fotocélulas con una impedancia de entrada muy alta. Es muy versátil en cuanto a la adaptación a diferentes problemas de medición como

así también presenta un eje saliente para sincronizar el movimiento de la platina porta placa del G II al sistema de registro.

La fig. 13, representa los equipos descriptos.

VIII) PRINCIPIO DEL ANALISIS CUANTITATIVO

Existe gran experiencia y múltiples aplicaciones en análisis cuantitativo por métodos espectrográficos a partir del procesamiento de la luz emitida por una descarga eléctrica entre una muestra incógnita y un electrodo exterior donde existe una diferencia de potencial alta. Dicha radiación luminosa pasa a través de un sistema formador de imágenes al espectrógrafo el cual la analiza fotografiándose finalmente el espectro sobre una placa.

Las intensidades de cada línea espectral son medidas por un microfotodensitómetro a partir de la cual se llega a determinar la concentración de un elemento en la muestra comparando la medida sobre una determinada línea respecto a la curva de calibración. Tal calibración se consigue a partir de espectros efectuados sobre muestras de composición conocida (patrones) expuestas a las mismas condiciones de excitación que la muestra incógnita. Es de hacer notar que las características de reproductibilidad y precisión a ser tomadas en cuenta resultan dependientes de la observación y condiciones particulares mantenidas durante la exposición.

Los efectos de interferencia de líneas y de matriz junto con una autoabsorción de la luz producida, constituyen algunas de las consideraciones regidas por el azar que actúan sobre el análisis espectrográfico.

Existe una tendencia generalizada que es la de usar patrones de comparación de composiciones muy parecidas a las muestras incógnitas (aunque no siempre es posible obtenerlas) a fin de minimizar los errores estadísticos.

La espectrografía ha tenido una gran aplicación como método de análisis cuantitativo en innumerables problemas disponiéndose también de equipos automáticos de lectura directa programables.

Las bases del análisis cuantitativo están descriptas en muchos trabajos que presenta la bibliografía sobre el tema (HARVEY-49, 52) y particularizando sobre la técnica que nos ocupa también existen trabajos específicos (5(Pag.207); 6(Parte II), 50,51). En

//algunos de éstos se presentan particularidades a la extensión de los métodos clásicos tratando de enfatizar sobre las fuentes de errores.

Para análisis muy precisos con la microsonda laser, es necesario que tanto el proceso de vaporización como la excitación suplementaria sean controlados y mantenidos. A veces no toda la porción del cráter pasa del estado sólido al gaseoso sino puede existir una muy pequeña cantidad que vuelve sobre la muestra en forma de un depósito anular muy característico de las muestras metálicas (Ver Fig. Nº 17). Se ha observado que este tipo de depósito se elimina con una excitación única (pulso laser de gran amplitud y muy corta duración) obtenidos con un laser Q-switch.

Ahora bien, en general cuando una descarga eléctrica excita la nube de vapores metálicos como nos ocupa, se dan circunstancias tales que la intensidad de una línea espectral particular será una función simple de su concentración (51).

Asumiendo ciertas hipótesis fundamentales, surge la siguiente expresión empírica:

$$C_A = F_A \frac{R_A^2}{\sum R} \quad (I)$$

donde

C_A = Concentración relativa del elemento A.

F_A = Constante dependiente de A.

R_A = Intensidad relativa de una línea específica del elemento A.

$\sum R$ = suma de las intensidades relativas de todos los elementos analizados.

Luego de determinadas las diferentes C_i , se puede normalizar a 100 % de la siguiente manera:

$$\% A = \frac{C_A}{\sum C_i} 100 \quad ; \quad \% B = \frac{C_B}{\sum C_i} 100, \text{ etc} \quad (II)$$

donde C_i es la suma de las concentraciones relativas de todos los elementos analizados.

Se vé que es fundamental a) una buena medida de las intensidades de las líneas con el fotomicrodensitómetro y el fondo respectivo. b) establecer óptimamente las características de calibra-

ción de la placa fotográfica. c) implica esto último que deber ser controlado también correctamente el proceso de revelado.

Un estudio sistemático a partir de la utilización de las fórmulas empíricas en la microsonda laser se encuentran en el trabajo de WEBB (51).

IX) LA MICROSONDA LASER COMO TECNICA DE MUESTREO

La remoción de material con microsonda laser, se ha constituido en un método aceptado para tomar micromuestras de sólidos de áreas previamente seleccionadas para el posterior análisis elemental. Esta técnica es aplicable en conjunción con numerosos métodos analíticos diferentes. Algunas técnicas donde ya se han efectuado experiencias de micro-muestreo, son:

- a) espectroscopía de emisión.
- b) espectroscopía de masas.
- c) espectroscopía de absorción atómica.
- d) espectrometría alfa.
- e) espectrometría gama.
- f) análisis por activación neutrónica.

Detallaremos cada una de ellas.

a) esta técnica es la más extendida (2a, 6a, 6b, 5) y ya se han mencionado aplicaciones y descripciones particulares.

Consiste en tomar la radiación producida en el seno del microplasma obtenido por el impacto de un laser y analizarla en un espectrógrafo. La energía de radiación del microplasma directamente puede ser suficiente para el análisis (caso de los laser Q - switch. Ver ANEXO) pero en los instrumentos con laser de menor potencia es necesario sobreexcitar el microplasma por medio de una chispa que salta entre dos electrodos en el seno de la nube para aumentar la sensibilidad del método.

b) Como se indicó anteriormente uno de los resultados del impacto del laser es la liberación de iones en cantidades apreciables. Estos iones pueden utilizarse en la técnica de espectroscopía de masas en varias formas (7, 8):

I) directamente.

II) por descarga en vacío estimulada por la proporción de electrones liberados.

III) por ionización por choques en el vapor neutro.

Otra forma de utilizar esta técnica es la de tomar parte del material volatilizado por medio de un vidrio cubre objeto transparente al laser donde se deposita. Luego se extrae el material con un diluyente apropiado y la preparación se deposita en un filamento de rhenio que se coloca en un espectrómetro de masas por termionización.

c) El impacto de un haz de laser produce una nube de material volatilizado formado por átomos libres, iones y diferentes formas de radiaciones. El análisis del espectro de emisión revela que existen líneas de autoabsorción que significan la presencia durante la parte final del periodo de emisión de átomos libres no emisores y a su vez más frios (9).

La técnica de absorción atómica utiliza este último tipo de átomos posicionando el microplasma en la trayectoria óptica de un espectrómetro de absorción atómica.

d) Los materiales irradiados que son emisores de radiación alfa pueden ser analizados en regiones microscópicas mediante la toma de micromuestras usando el impacto del haz de laser a través de un vidrio cubre-objetos donde se deposita el material volatilizado. La muestra a analizar debe ser convenientemente blindada para evitar los riesgos de la contaminación sobre el operador y el instrumental.

Después de haber tomado la micromuestra, el vidrio cubre-objeto con el material depositado es colocado en un detector de radiación alfa normalmente un semiconductor Si(Li) y un multicanal anexado por medio del cual se obtiene el espectro de energías correspondientes (10) pudiéndose lograr un análisis cuali y cuantitativo.

e) Con la misma preparación utilizada en la anterior técnica pero esta vez colocando la muestra en un detector Ge(Li) y con un multicanal es posible obtener el espectro de radiación gama (ver referencia 11)

f) esta técnica no es utilizable en todos los casos debido al pequeño tamaño de las muestras y fundamentalmente por las interacciones entre los elementos presentes (sobre todo si se usan vidrios borosilicatados) que enmascaran la actividad de la muestra al ser colocados en la corriente neutrónica. Sin embargo si se coloca el material en cuarzo el problema desaparece y este método se convierte en el más sensible y preciso. (12)

X) APLICACIONES DE LA MICROSONDA LASER

Existe suficiente información bibliográfica de las siguientes aplicaciones con este tipo de técnica: metalúrgicas, biológicas, geológicas y mineralógicas, etc.

Actualmente con un equipo como el que disponemos es posible analizar muestras que contengan elementos como los indicados en la Tabla I (Fig. 15) incluyendo al Li ($Z = 3$) y no a los gases nobles (ver Ref. 13)

Se presenta en la fig. 16, la tabla II, donde se indican límites de sensibilidad ya alcanzados.

X-1) Aplicaciones Metalúrgicas.

El empleo de la microsonda laser para el análisis de microregiones en muestras de carácter metálico es ya de uso corriente en muchos laboratorios.

El campo de aplicación se extiende no solo a los metales puros sino también a aleaciones de cualquier tipo aventajando a otros métodos gracias a las características expuestas en los puntos anteriores (5, Pag. 157).

Recordemos que no es indispensable una preparación especial de la superficie de la muestra como lo requieren algunas otras técnicas, con lo que se pueden analizar fenómenos superficiales que se perderían si fuera necesario pulir metalográficamente.

El tamaño y peso de las muestras es sensiblemente mayor que el permitido por otro tipo de instrumentos.

Como el análisis se realiza al aire, se obvian todos los inconvenientes que trae aparejado trabajar en vacío.

El diámetro de los cráteres producidos son tan reducidos (el menor de 10 micrones) que se lo puede considerar como un ensayo no destructivo (Ver Fig.17 y 18).

El nivel de información que proporciona esta técnica solo es superado por la espectrometría de masas (14) , los límites de detección de elementos trazas están en el orden de las partes por millón y en algunos casos menos.

Los casos en que se ha aplicado esta técnica son muy variados pudiéndose mencionar como título de ejemplo los siguientes: identificación de inclusiones metálicas y no metálicas en diversos tipos de muestras metalúrgicas (16), caracterización de aleaciones

de Cu-Zn (15), caracterización de aceros aleados (17), control de homogeneidad en aceros al Cr (18), etc.

X- 2) Análisis Isotópico.

MORRIS y col. (21) demostraron la posibilidad de hallar el contenido isotópico de U^{235} en muestras de U enriquecido por el método de espectroscopía de emisión utilizando una fuente laser como excitación. El método se suma a los ya existentes (espectroscopía de masas, espectroscopía gama, etc. Ref. 22). En el trabajo citado fueron analizadas muestras de U enriquecido entre el 0,04 y el 93 % pudiéndose obtener curvas de calibración entre el 12 y el 93 %. La reproductibilidad de los valores están encuadradas dentro de un $\pm 5 \%$.

La particularidad del presente método hace que sea de interés el control de material fisible, con la ventaja frente a otros métodos que en cierta forma no se destruye muy apreciablemente la muestra. Presenta mucho interés también en el control de escorias producidas en la formación de aleaciones de Al-U enriquecido con rapidez y seguridad. De la misma manera puede ser extendido tomando las precauciones del caso al análisis isotópico de Pu (23).

Con una instalación adecuada, equipos similares al presente se hallan operando en condiciones de control remotas en análisis de rutina.

X - 3) Biología

Existe una profusa literatura sobre el tema (5, Pág 183, 24, 31) donde en cada uno de los trabajos se describen aplicaciones particulares, cuidados observados en la preparación de las muestras, uso de patrones de comparación, etc.

KOZIK y col. (25) trabajaron sobre la determinación de iones Mg, Fe, Ca en las capas granulares del cerebelo. BEATRICE y col. (26) lo hicieron sobre glóbulos rojos. MIETKIEWSKI y col. (28) estudiaron la actividad de la fosfatasa ácida en hígado, etc.

Sobre las particularidades de la preparación de muestras específicamente para ser analizadas con la microsonda laser, se puede consultar el trabajo de ROSAN (29).

Por último y para concluir esta breve síntesis, solo a título de ejemplo de los trabajos existentes en la literatura, citemos el de GOLDMAN y col. (30) que estudiaron cálculos sub y supra-gingivales y huesos corticales de la mandíbula con un estado notable de calcificación.

X - 4) Criminología y química forense.

Estas especialidades utilizan los métodos de espectrografía normalmente para sus investigaciones debido a la alta sensibilidad que presentan para evaluar cuidadosamente y con alto grado de confiabilidad materiales sujetos a estudios y peritajes (5, Pag.185). Dentro de ellos se entienden trazas metálicas, partículas minerales, restos de barnices, etc., junto con otro sin fin de muestras.

En este sentido la microsonda laser por su principio y características de trabajo ha representado un considerable progreso en la aplicación de las técnicas de espectrografía de emisión en criminología (32).

El trabajo de NEUNINGER (33) cita ejemplos de aplicación orientados a solucionar problemas muy específicos sobre restos de materiales en un incendio, restos de pinturas en telas de vestimentas como resultado de un accidente de tránsito, reconocimiento de capas fraudulentas de materiales preciosos en objetos supuestamente de alto valor, etc.

En este sentido las aplicaciones y uso para casos específicos deberán ser motivo de un análisis preliminar orientativo sobre la certeza que este equipo dará con las respuestas esperadas.

Es exactamente lo que pretende este texto, presentar una breve reseña del método y de las innumerables aplicaciones que existen en la literatura para un mejor conocimiento de las posibilidades e inconvenientes válidos para cada caso particular que se presente.

X - 5) Geología y Mineralogía

En general es suficiente la reproductibilidad y sensibilidad de la técnica (tal como se presenta luego de muchos trabajos estadísticos por SNETSINGER Y KEIL (34)).

El criterio es válido tanto en análisis cuali como cuantitativo. Otros trabajos puntualizan experiencias particulares sobre determinados materiales (Ref.5, Pág. 168, 35,36,37,38 y 39), en cuanto a las recomendaciones sobre preparación de las muestras, patrones recomendados de comparación, límites de detección esperados, etc.

X - 6) Otras aplicaciones

El campo del microanálisis con sonda laser puede ser extendido a una enorme cantidad de aplicaciones aparte de las ya mencionadas y son citadas en la lista bibliográfica: análisis microestructural de cerámicos dieléctricos (40), polvos (41,42), materia-

les en forma de capas depositados sobre sustratos metálicos y no metálicos(43), vidrios (45), etc.

No podemos dejar de citar también un trabajo por si interesante como el de PETRAKIEFF (44), sobre la aplicación particular del LMA 1, aplicado a la identificación de pigmentos de pintura de varias capas en antiguos cuadros murales como son los existentes en los monasterios de Bachkov y Kremilov en Bulgaria.

XI) A N E X O

Q - SWITCH LASER

Durante el disparo del laser el ojo humano puede ver la sensación de un solo destello pero en realidad es un proceso que se desarrolla a través de pulsos, observables con una correcta transducción en un osciloscopio.

Es posible además llegar a conseguir con diversas técnicas de readmisión controlada que la energía del láser se produzca en muy pocos pulsos ó hasta en uno solo (pulsos gigantes) lográndose incrementar la potencia de salida frente a los no comandados.

Estos dispositivos pueden ser a su vez activos o pasivos

Los activos pueden estar constituidos por a) una célula Kerr que se coloca delante del espejo de salida y un polarizador en la otra cara reflejante. b) con prismas o espejos rotatorios que se los coloca delante de una de las caras no especular en este caso.

El prisma gira con una gran velocidad angular (aprox. 30.000 rpm). Con ello se consigue que la radiación sólo pueda salir en la posición crítica del prisma durante un intervalo muy corto de tiempo (nseg).

Los laser comandados pasivos utilizan una sustancia o tinte virable que actúa como un obturador óptico.

La celda con la sustancia especial es colocada entre el laser y uno de los reflectores, combinando con un prisma de reflexión total. Inicialmente la sustancia absorbe casi toda la radiación pero cuando la energía de bombeo de la barra llega a cierto valor (umbral característico) se hace transparente y se produce la generación del pulso gigante.

Las sustancias utilizadas con los laser comandados pasivos (Q-switch con resonador de rubí) son la Vanadilphtalocianina con Nitrobencono y la criptocianina con Methanol. Hasta el momento actual estas sustancias son más estables que las usadas en los laser de cuarzo con Necdinio.

El grado de concentración del tinte virable permite controlar el número de picos a emitir.

Con relación a esta particularidad existen varios trabajos citados por la bibliografía (2a, 2b, 46, 47, 5)

XII) CONCLUSIONES.

Se ha dado una imagen más o menos definida de las diversas aplicaciones de la microsonda laser en el campo de la metalurgia, geología, biología, etc.

Se concluye que son muy diversos a su vez, los resultados obtenidos que resultan ser puramente concernientes a investigación científica propiamente dicha (fenómenos de bombardeo, espectrografía, etc.), como así también a resolver problemas de índole tecnológico donde el microanálisis juega un rol muy importante.

XIII) AGRADECIMIENTOS

En un sentido muy particular al Dr. Luis Boschi por las innumerables consultas durante la puesta a punto del equipo existente en nuestro laboratorio.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Rep.Arg.) que a través de su Servicio de Microscopía Electrónica de Barrido nos permitió observar la morfología de los cráteres producidos en algunas experiencias de puesta a punto del equipo.

-----oOo-----

XIV) FIGURAS

Descripción

- 1 - Diagrama block : Microscopio y Electrodo.
- 2 - Principio físico de producción del laser.
- 3 - Excitación laser de rubí.
- 4 - Excitación laser $\text{SiO}_2 + \text{Ny}^{3+}$
- 5 - Fenómenos de bombardeo.
- 6 - Vista de conjunto de la LMA 1.
- 7 - Microscopio y cabezal resonador.
- 8 - Optica del microscopio.
- 9 - Adaptación óptica exterior al espectrógrafo
- 10 - Optica del espectrógrafo - Camino simple.
- 11 - Optica del espectrógrafo - Camino doble.
- 12 - Proyector de espectros.
- 13 - Microfotodensitómetro y Registrador.
- 14 - Ejemplo de registro del microfotodensitómetro.
- 15 - Tabla I - Elementos detectados.
- 16 - Tabla II - Sensibilidades.
- 17 - Observación de cráteres por M.E.B.
- 18 - Impactos del laser sobre inclusión no metálica en aceros.

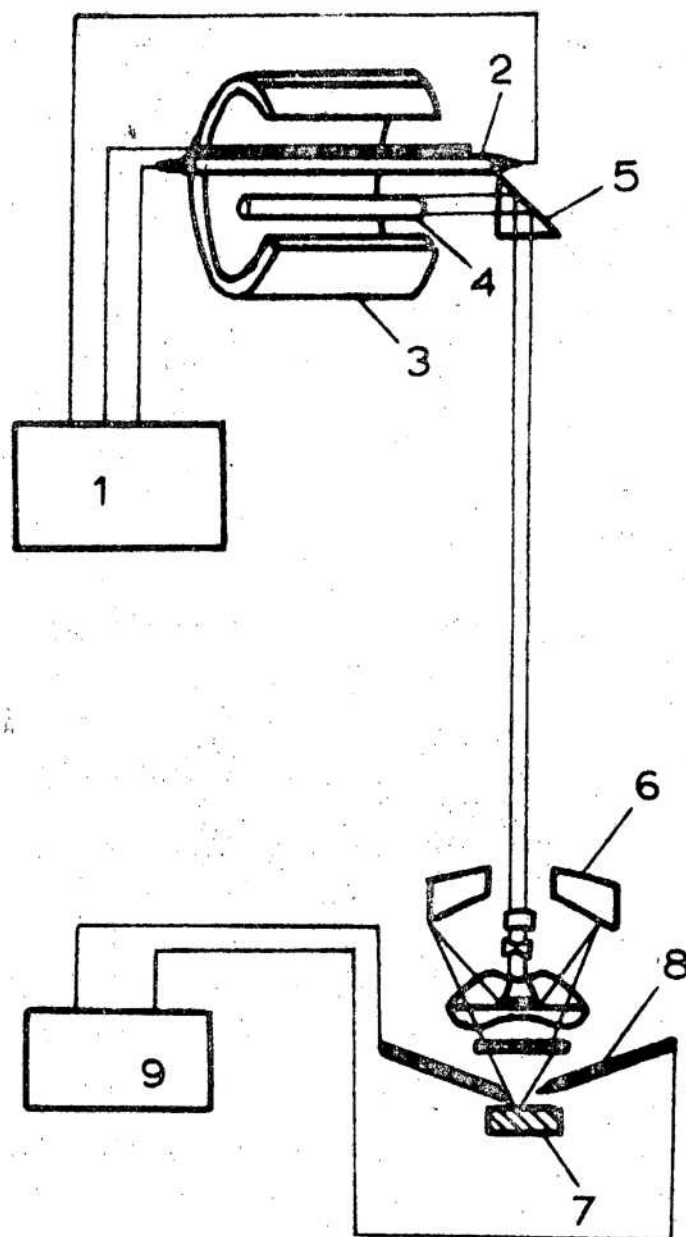
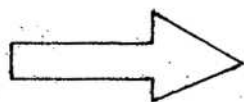


Fig. 1 - Diagrama simplificado del principio del microanalizador por excitación a laser. Alimentación de los electrodos de sobreexcitación del microplasma.-

Fig. 2 .- La luz (flechas blancas) proveniente de la lámpara flash excita los átomos de Cr (puntos negros) en un laser de rubí por ejemplo y elevan su energía (puntos blancos) Al retornar estos átomos a su estado energético original emiten espontáneamente fotones (flechas negras). Si cada uno de éstos chocan a su vez con otro átomo de Cr estimulan otra emisión. Los fotones emitidos en el proceso son reflejados por los espejos laterales y se desplazan de uno a otro extremo del cilindro cristalino hasta que finalmente son eyectados a través del espejo semitransparente formando un haz de luz monocromática, no divergente y en fase.



Luz incidente.



Fotones espontáneamente emitidos.



Átomos de Cr no excitados.



Átomos de Cr excitados

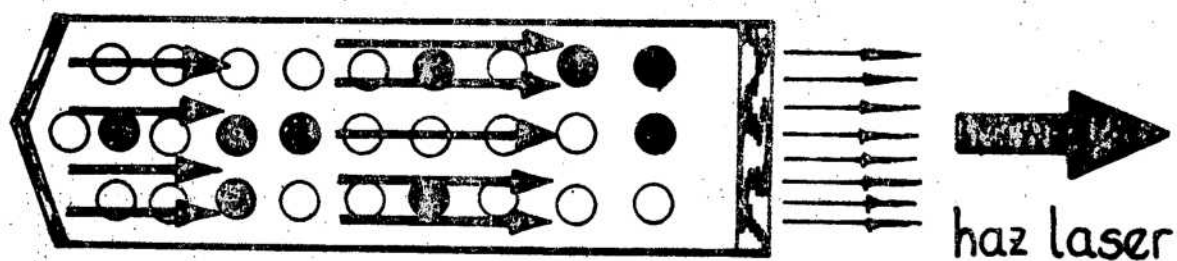
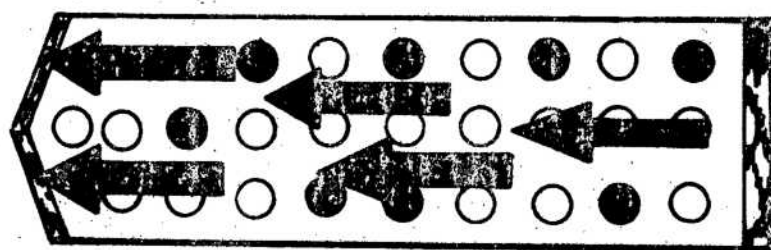
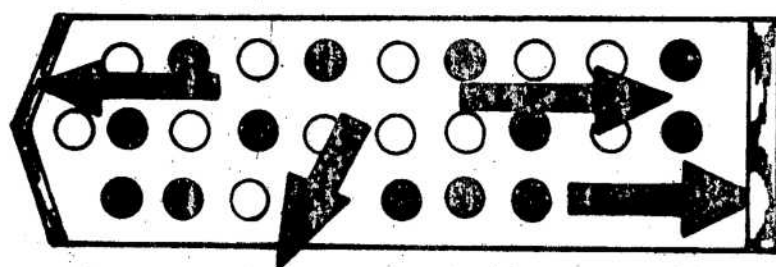
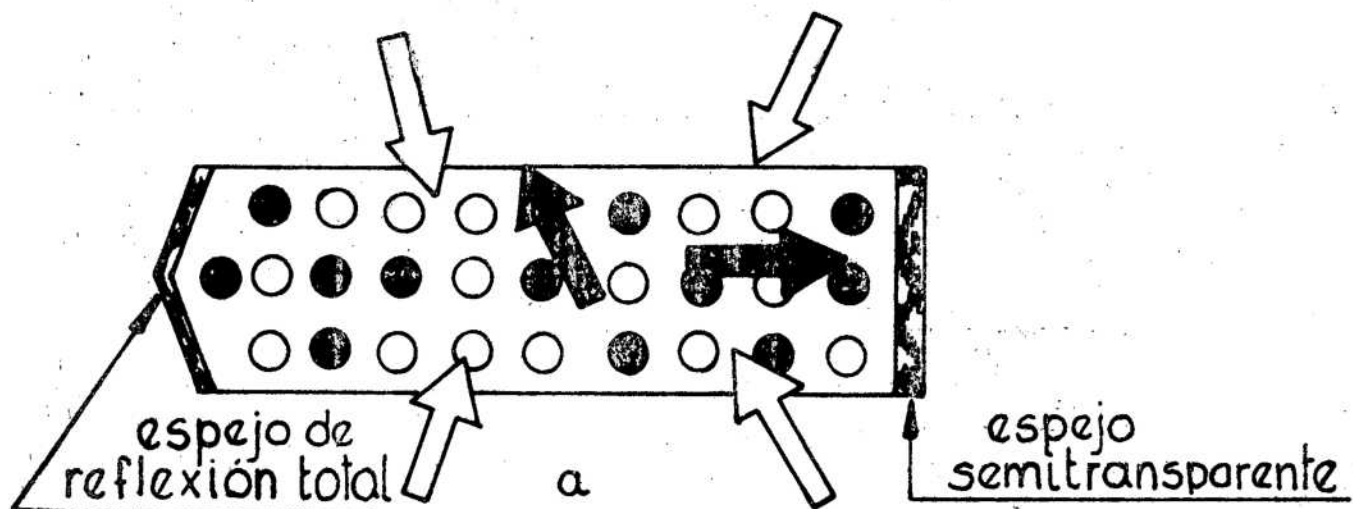


Fig.2

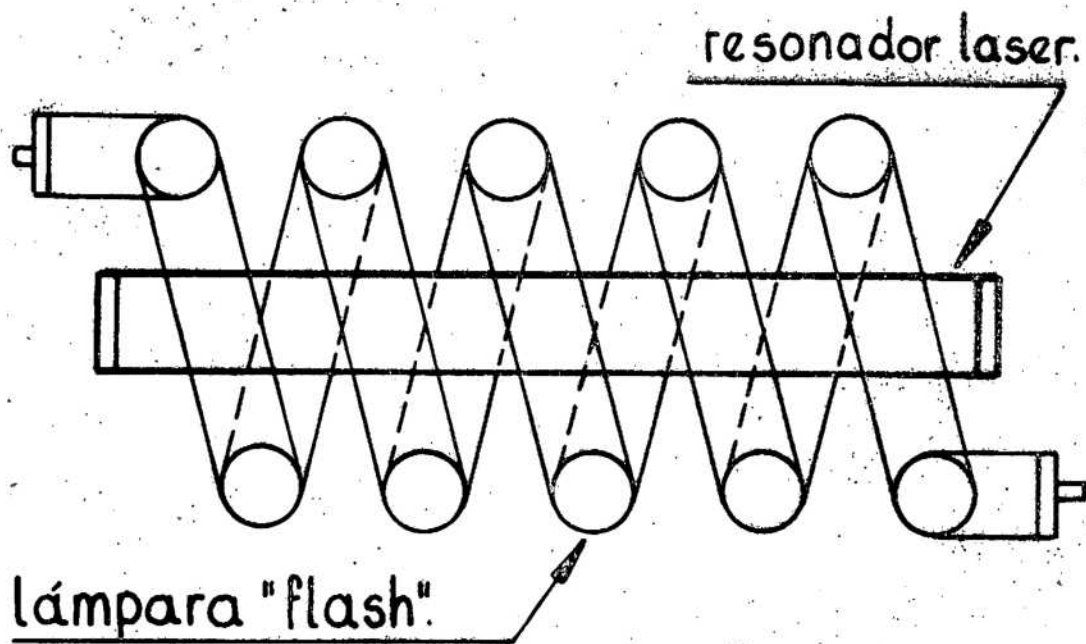


Fig.3

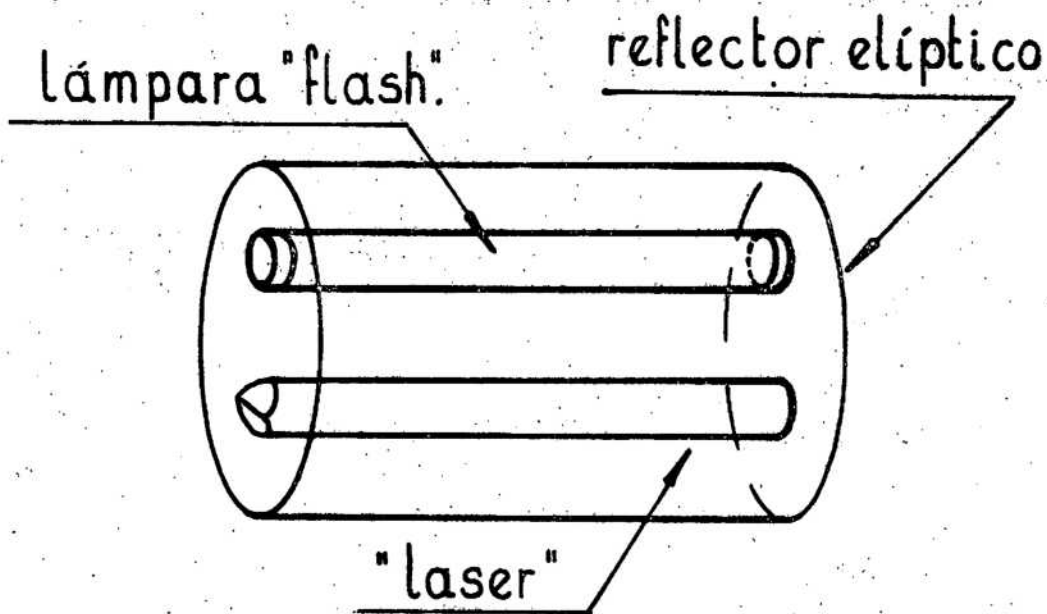


Fig.4

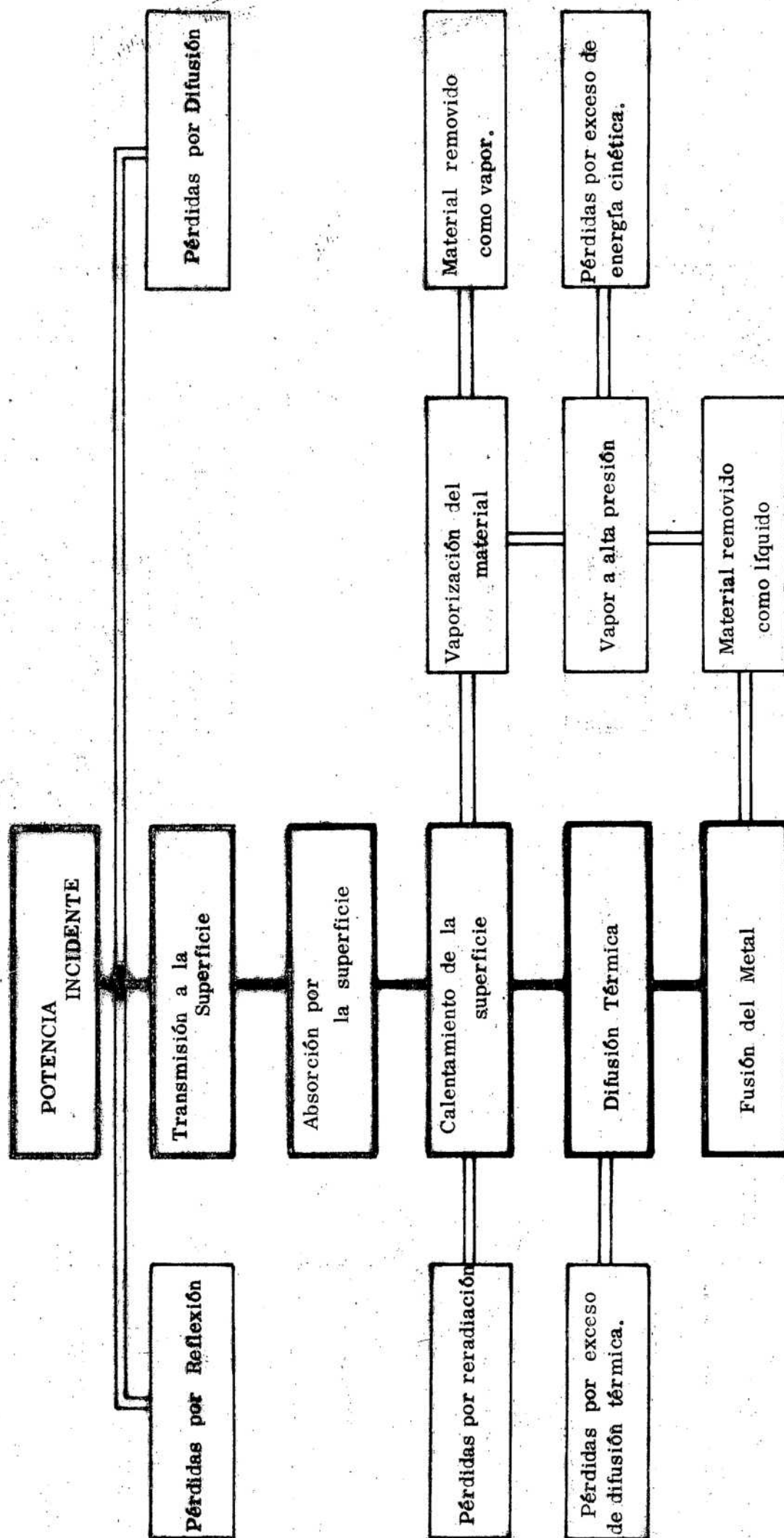


Fig. 5

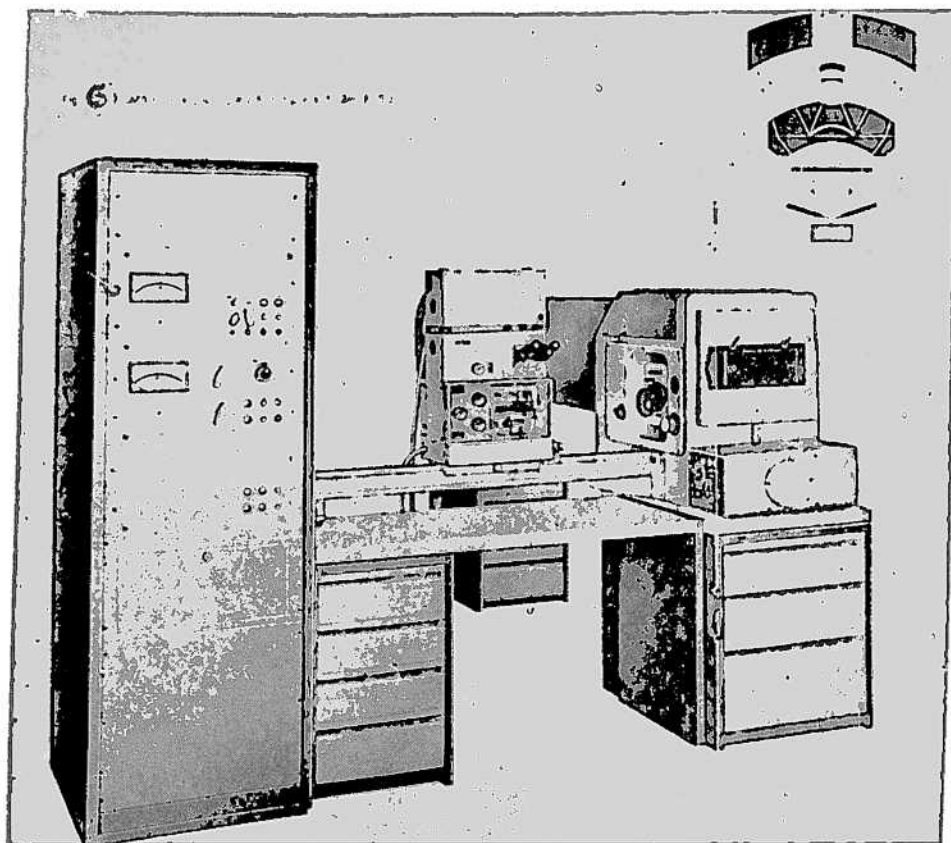
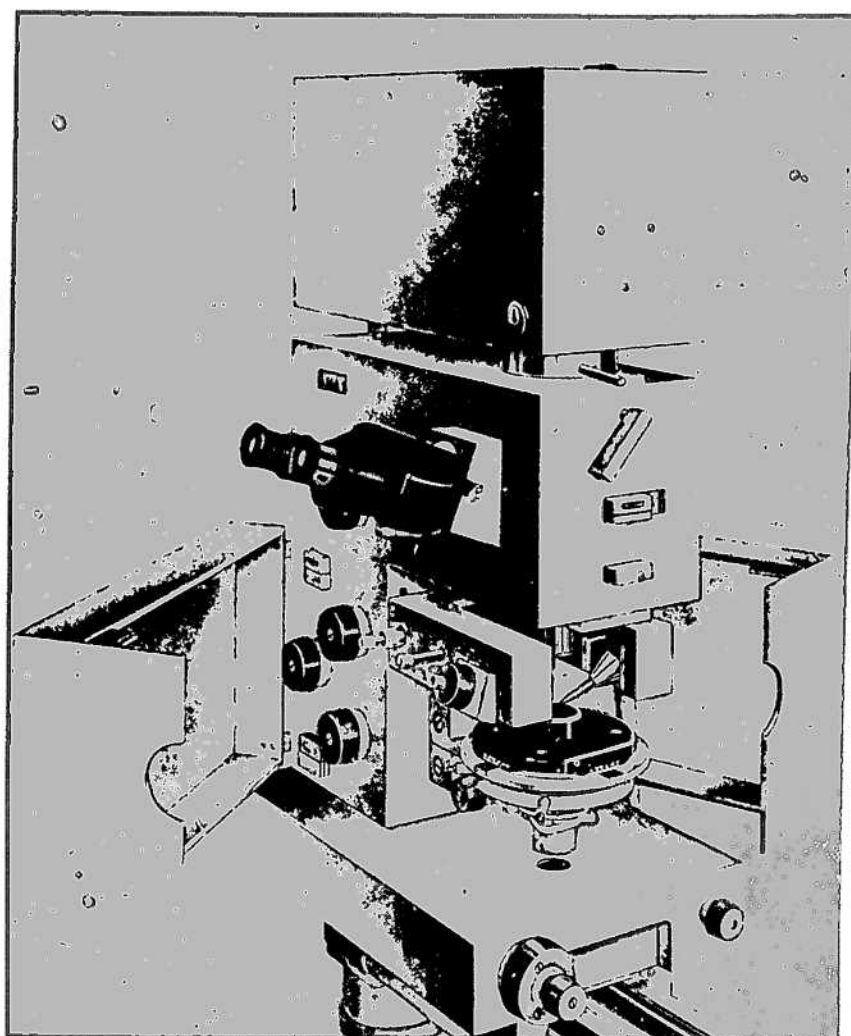


Fig. 6.- Vista de conjunto del Equipo Microan-
lizador LMA 1.-

Izquierda: mueble simple conteniendo las
fuentes de tensión.

Centro: Banco óptico, microscopio y ca-
bezal Laser.

Derecha: Espectrógrafo.



**Fig. 7 - Microscopio LM y cabezal Laser
en la parte superior.**

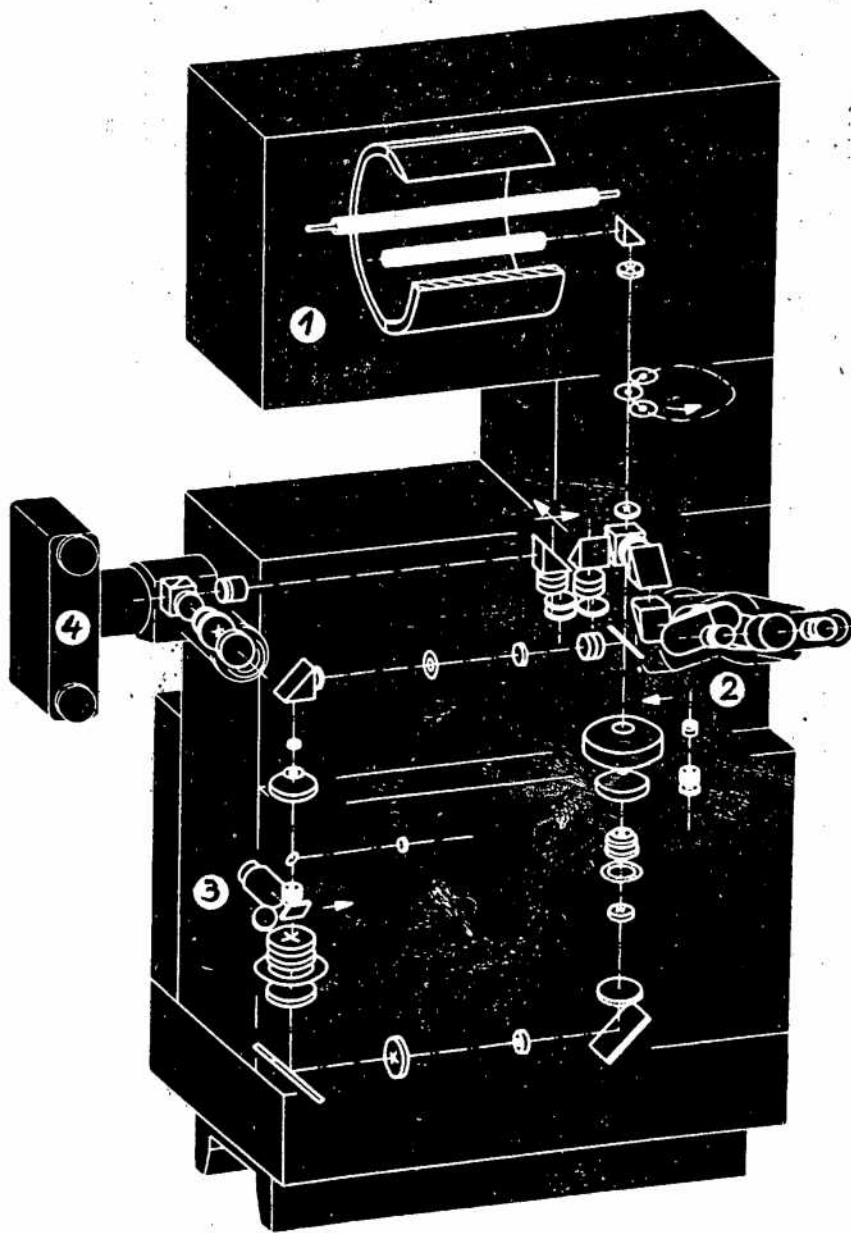


Fig. 8.- Óptica completa del Microscopio.

- 1 - Cabezal Resonador Laser.
- 2 - Observación de la muestra.
- 3 - Iluminador.
- 4 - Aparato de registro microfotográfico.

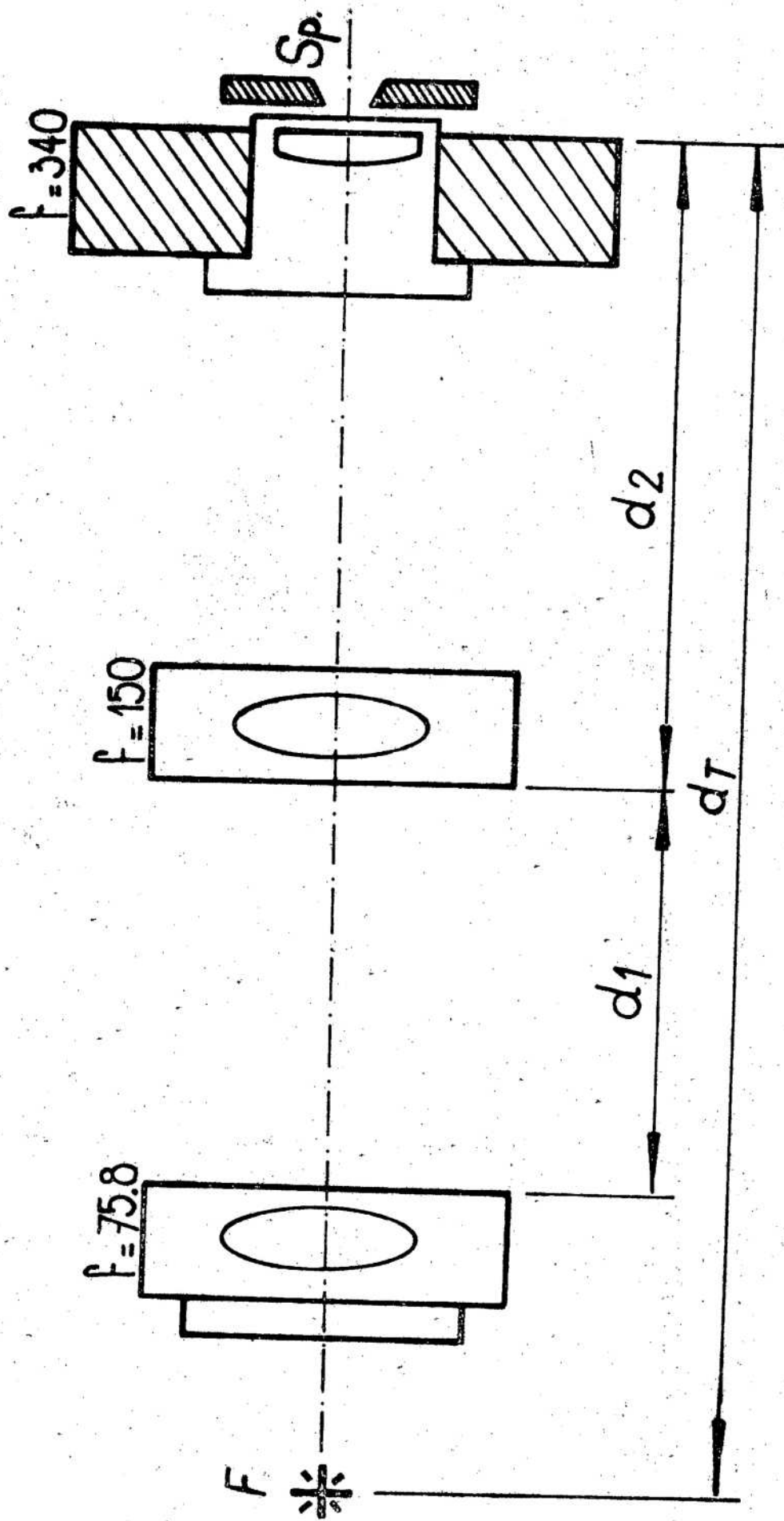


Fig.9

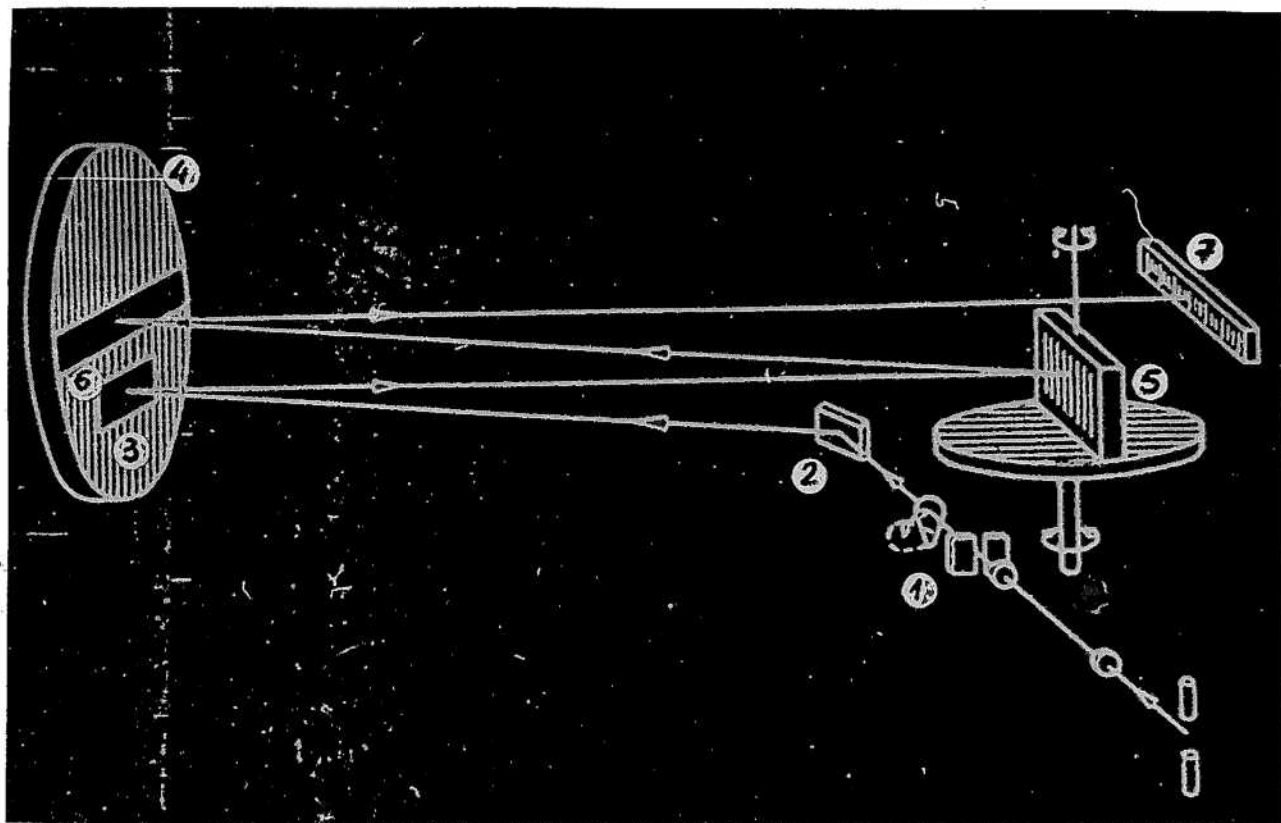


Fig. 10 - Optica del espectrógrafo - Camino simple.

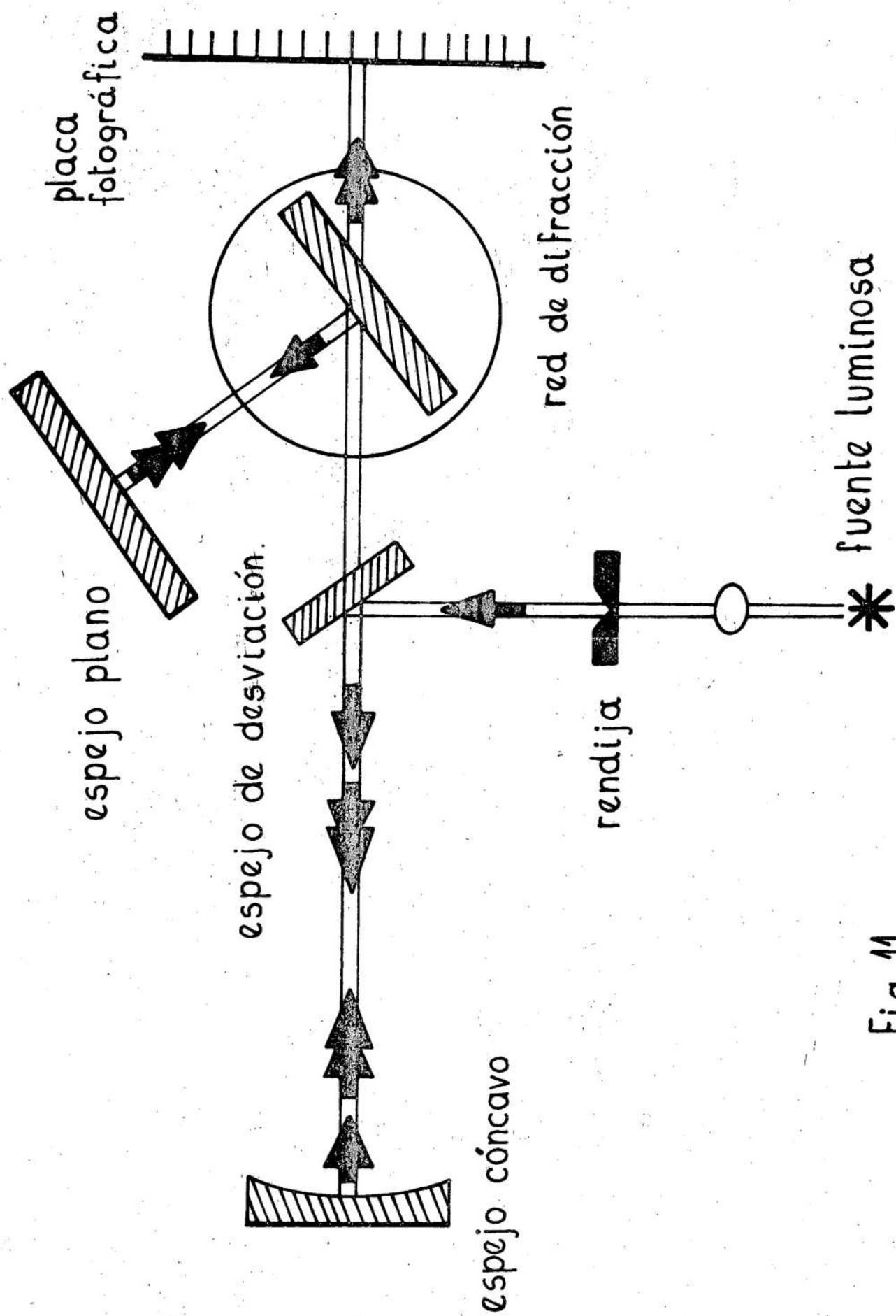


Fig. 11

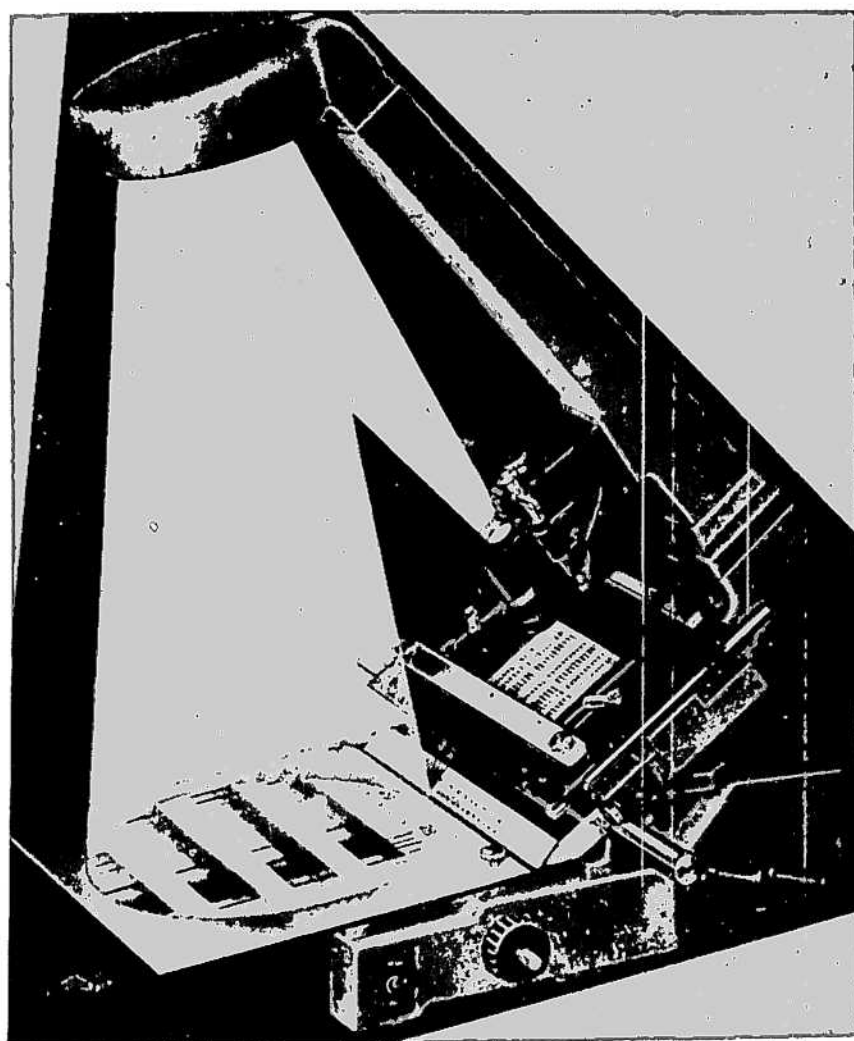


Fig. 12 .- Proyector de Espectros SP 2.-

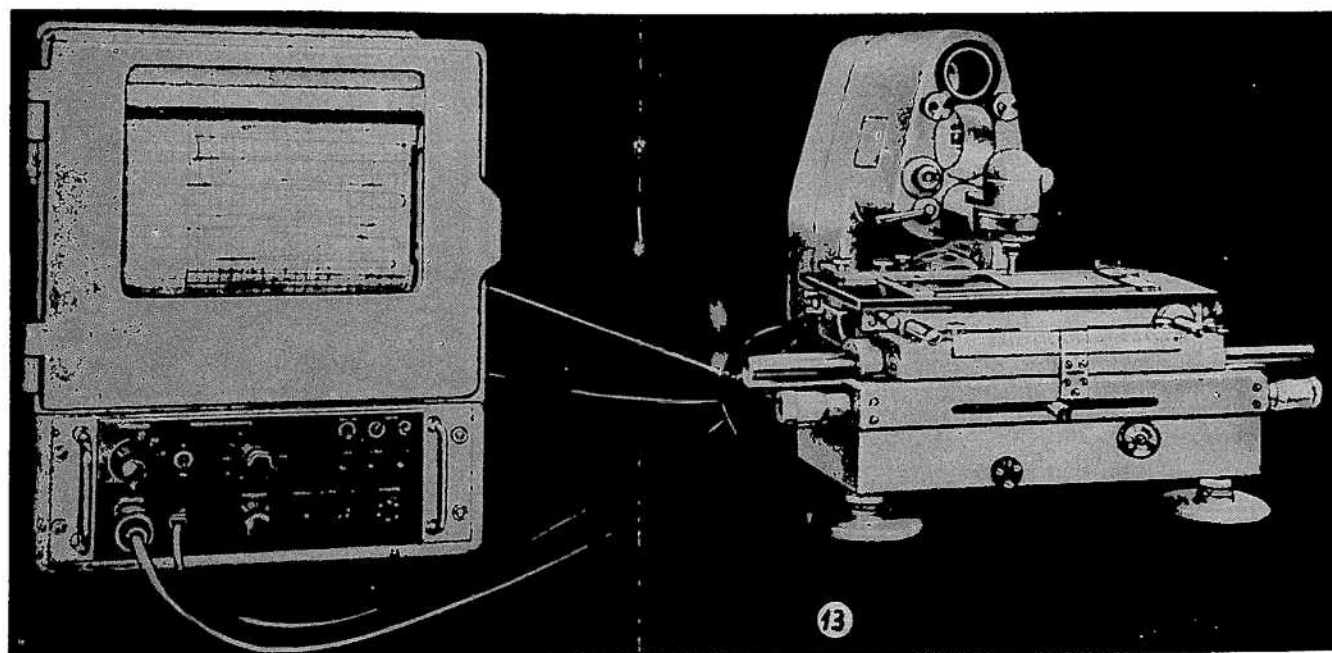


Fig. 13 .- Conjunto Microfotodensitómetro y Registrador.

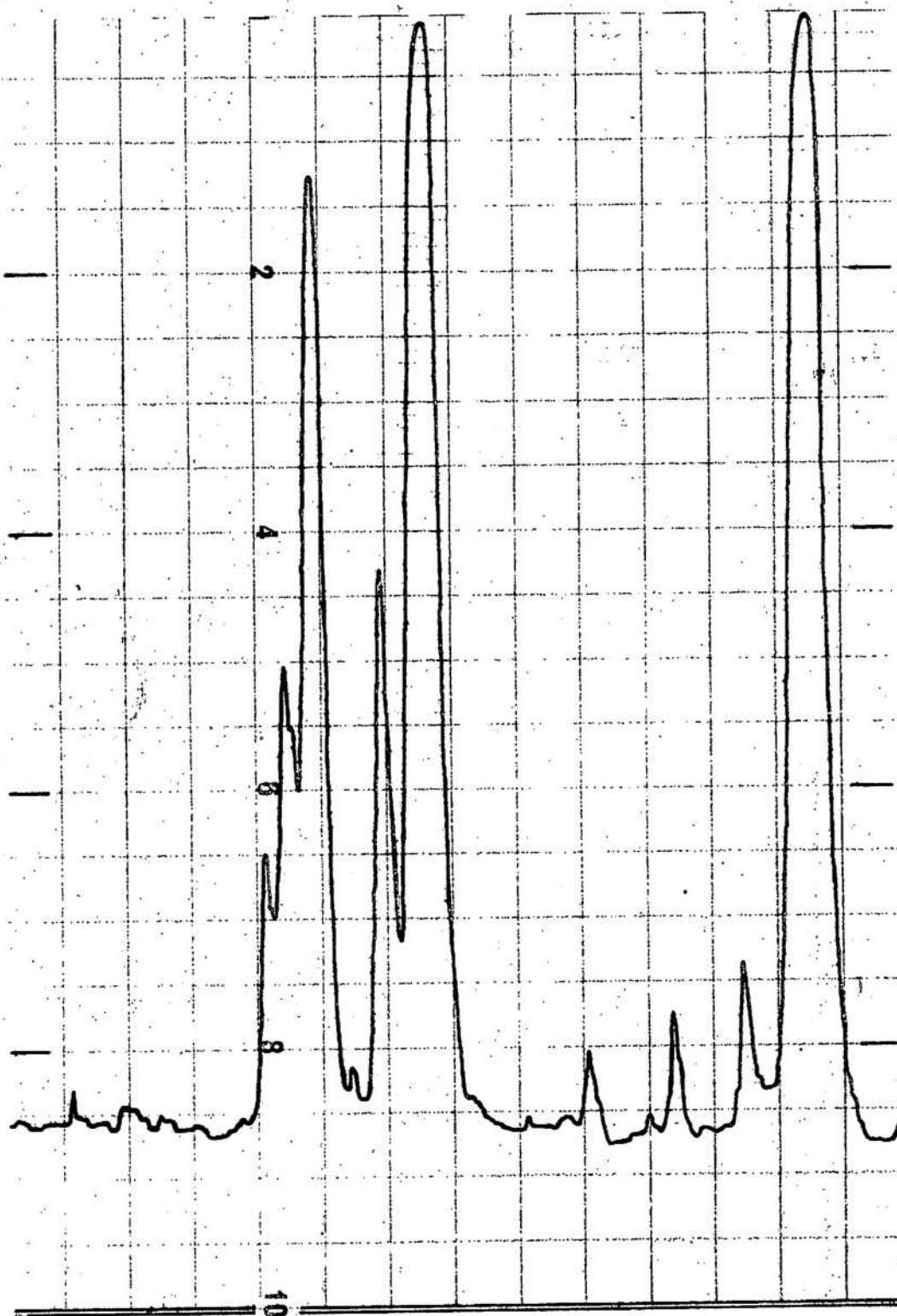


Fig. 14 - Ejemplo de registro densitométrico

Fig. 16 - TABLA II

R E F E R E N C I A S

	a	b	c	d	e	f	g	h
El.	Concentración relativa (ppm)					Conc. Absoluta (gr.)		
Ag	10	+ 1000	10			$2,5 \cdot 10^{-9}$	10^{-13}	
Al	200	1000						
As		1000						
B	32	1000			11			
Ba		1000						
Be	12	1000	10		0,8		10^{-13}	
Bi	180	1000					10^{-13}	
Ca		1000			24		10^{-13}	
Cd		1000						
Ce		1000						
Cu		1000	10	10		$5 \cdot 10^{-11}$	10^{-13}	$5 \cdot 10^{-10}$
Co	700	1000	100			10^{-9}		$2,5 \cdot 10^{-10}$
Cr	60	1000	100		11	$1,5 \cdot 10^{-10}$		
Fe	240	1000		50	45			
Ga	80	1000						
Hg		1000						
Hf		> 1000						
In		1000						
Li		1000						
Mg		1000		10			10^{-13}	$3 \cdot 10^{-10}$
Mn	40	1000	100	20		$6 \cdot 10^{-11}$	10^{-13}	$5 \cdot 10^{-10}$
Mo		1000	100		21	$4 \cdot 10^{-9}$		
Na		1000						
Nb		1000						
Ni	210	1000	100		25			10^{-9}
P	> 1000	1000						
Pb	> 200	1000	100		30			$4,5 \cdot 10^{-10}$
Si	270	1000		20		$3 \cdot 10^{-10}$		10^{-8}
Sn	480	1000	10		50			$3 \cdot 10^{-9}$
Ti	280	1000	100		20	$5 \cdot 10^{-10}$		$4 \cdot 10^{-10}$
U		1000						
V	830	1000	100					
Zn		1000						
Zr		1000	1000					$5,5 \cdot 10^{-9}$

REFERENCIAS SOBRE LA TABLA II

(Laser Mikrospektral Analysator LMA 1 - Carl Zeiss aus JENA)
Druckschriften Nr. 32-372 b-1

- a) Aleaciones de Cu, Al y Fe.
The laser as a Source of excitation in emission Spectroscopy.
SWAINE, D.
Hilger Journal, Nº 11.
- b) Pulvimetalurgia del Grafito.
Idem a a)
- c) Análisis de Anfibolita.
Erfahrungen mit dem LMA 1 in der kriminaltechnik und der forensischen Chemie.
NEUNINGER, N.
Jenaer Rsch., 1970.
- d) Ver Referencia 6 a)
- e) Análisis de Alúmina (Al₂O₃)
WHITEHEAD, A. - HEADY, H.
Appl. Spectr. 22, 7 (1968)
- f) Aceros.
Spektralanalytische Untersuchungen an Stählen mit dem Laser-Mikrospektralanalysator.
WOLKMAN, P.
Deutsche Akademie der Wiss. zu Berlin 1969.
- g) Pulvimetalurgia.
Ein Versuch zur Laser Mikrospektralanalyse
MATSUSHITA, J. - TUNAKO, Y. - SUZUKI, S.
Tagung Analyt. Messverf. für Kurzzeitspekt. Tokio 1969.
- h) Teoría de Aleaciones.
The laser microprobe spectrochemical analysis
KATSUNO, Y. - SUNAHARA, H. - MORITA, K.
Analyt. Forshung 16, 151 (1967)

Aclaración:

En columna b) el signo + vale para todos los valores tabulados sobreentendiéndose como "menos de 1000" salvo que indique lo contrario.

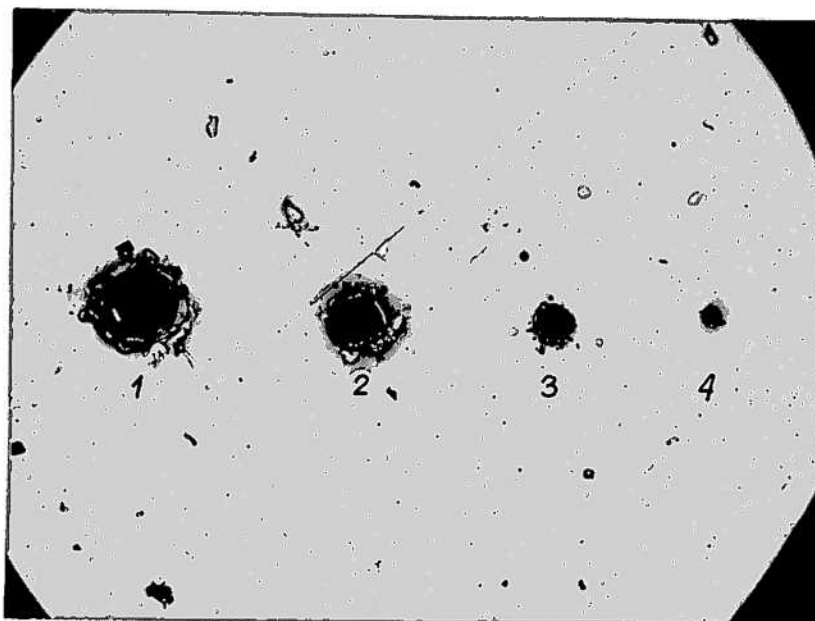


Fig.17

a) micrografía óptica (120 X).

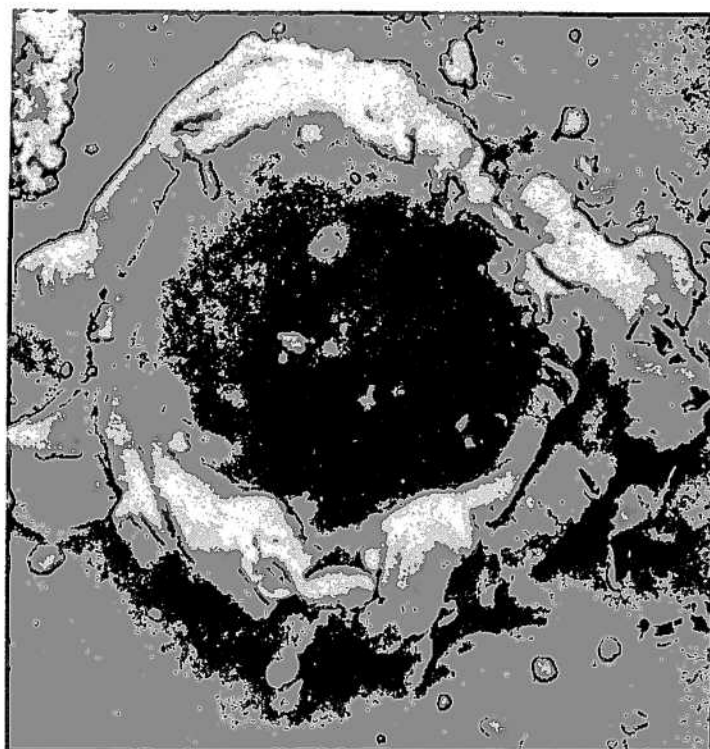
Conjunto de cuatro cráteres de diferentes diámetros: (de izq.a derecha)

1) 70 micr. 2) 42 micr. 3) 31 micr.

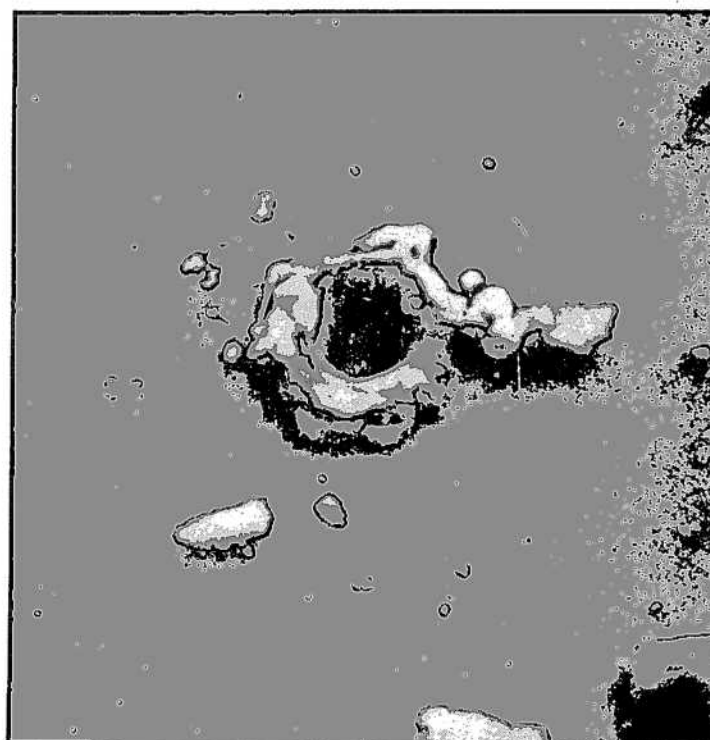
4) 14 micr.

b) Región que comprende los cráteres 2, 3 y 4.

Micrografía obtenida con el M.E.B.(150 X)



c



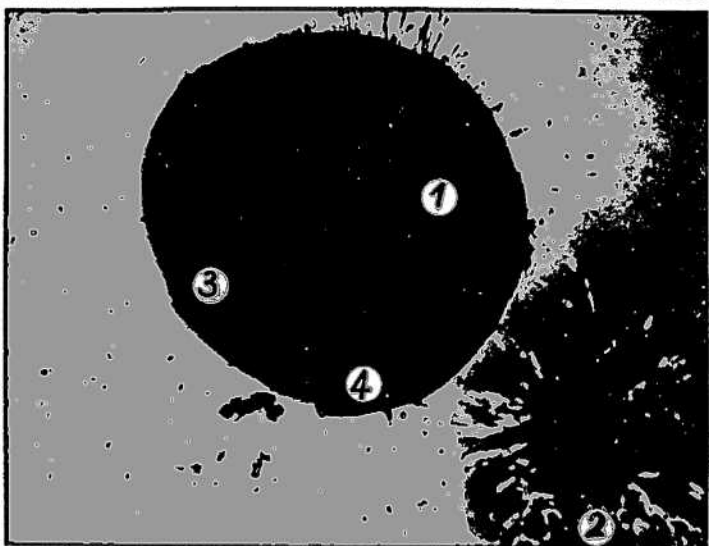
d

c) Cráter 2. Diámetro aprox. 42 micr.
Micrografía obtenida con Microscopio
electrónico de barrido. 1000X

d) Cráter 4. Diámetro aprox. 14 micr.
Idem.



A



B

Fig.18

A) Inclusión no metálica en acero (160 x)

B) Misma región. Se observan 4 cráteres.

1) sobre inclusión. Diámetro 35 micr.

2) sobre matriz. Diámetro 35 micr.

3) y 4) Sobre inclusión. Diámetro
20 micrones.

XV - BIBLIOGRAFIA

- 1 - Optical microemission stimulated by a ruby maser.
BRECH, F. - CROSS, L.
Appl. Spectroscopy 16, 59 (1962)
- 2 - a) De l'utilisation du faisceau issu d'un amplificateur a ondes lumineuses par emission induite de rayonnement (Laser a rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'emission des éléments.
DEBRAS-GUEDON, J.- LIODEC, N.
C.R.Acad. Sci. Paris, 257, 3336 (1964)
b) Sur une extension des possibilités de l'analyse spectral dans le domaine de l'analyse ponctuelle par utilisation d'un laser.
DEBRAS-GUEDON, J. - LIODEC, N.
Bull. Soc. Franç. Céramique, 61, 61 (1965)
- 3 - Optical Maser action in Ruby.
MAIMAN, I.
British Communication and Electronics. 674, Sep.1960.
- 4 - Infrared and optical masers.
SCHALOW, A. - TOWNES, C.
Physical Rev. 112, 1940 (1958)
- 5 - Einführung in die Laser-mikroemissions spectral Analyse.
MOENKE, H. - MOENKE - BLANKENBURG, L.
Akademische Verlagsgesellschaft. Geest and Portig. K.G.
Leipzig 1968.
- 6 - a) Laser probe excitation in spectrochemical Analysis.
I : Characteristics of the source.
RASBERRY, S. - SCRIBNER, B. - MARGOSHES, M.
Applied Optics, 6, 81, January 1967.
b) Laser probe excitation in spectrochemical Analysis.
II : Investigation of quantitative Aspects.
RASBERRY, S. - SCRIBNER, B. - MARGOSHES, M.
Applied Optics, 6, 87, January 1967.

- 7 - New aspects of Laser micro-spectral Analysis with the LMA 1 from Jena.
MOENKE-BLANKENBURG, L.
Nouv. Rev. Optique, 3, 243 (1972)
- 8 - Laser microscope System as a Microsampling Device.
ADAMS, M. - TONG, S.
Anal. Chem., 40, 1762 (1968)
- 9 - Laser microanalysis by atomic absorption
MOSSOTTI, V. - LAQUA, K. - HAGENAH, W.
Spect. Acta, 23 B, 197 (1967)
- 10 - Idem 8.
- 11 - Idem 8.
- 12 - Idem 8.
- 13 - Laser-Mikro-emissionspektralanalyse in verschiedenen Wellenlängenbereichen.
MOENKE, H. - MOENKE-BLANKENBURG, L. - QUILLFELDT, W.
Mikrochimica Acta, Suppl. III, 221-241.(1968)
- 14 - Emission spectroscopy including dc arc, spark and other methods.
MOSSOTTI, V.
Modern Analytical Techniques for metals and alloys. Part.2
Chapter II, R.F. Bunshah Editor 1970, John Wiley and Sons.
- 15 - Switched laser sampling of Cu-Zn alloys.
BALDWIN, J.
Applied Spectroscopy, 24, No 4, Jul-Aug.1970.
- 16 - Acélok vizsgálata lézer-mikroszínképelemzéssel.
GEGUS, E.
Communication of the Research Institute for Ferrous Metallurgy. Budapest, Vol. V, 1973.
- 17 - Zustandsänderungen der probe im abfunkbereich bei der optischen emissions spektralanalyse von Stahl.
HOLLER, P.
Spectrochimica Acta, 23B, 1-14, 1967.

- 18 - Zmiany Stezenia Cr-Na powierzchniachstopow Stali
(Changes of Cr concentration of the surfaces of steels alloys)
ARCIMOWICZ, B y Col.
Zeszyty Naukowe Politechniki poznańskiej. 4, 72, Fysyca(1970)
- 19 - Distribution of H in the metal microestructure.
ARBUZOVA, L. - BONCH BRUEVICH, A. - DANILKIN, V.
Metody opred-Issled Iostoyaniya Gagov Metal.
Dokl. Vser. Simp., 2nd. 269 (1968)
- 20 - The laser microprobe applied to investigation of N penetra-
tion into stainless steel.
SOWA, E.
Nucl. Appl. Technology 1, 100 (1969)
- 21 - Feasibility of the laser microprobe for rapid and Economic
Uranium isotopic analysis.
MORRIS, P. - ASKEY, D. - PARDUE, W.
Battelle Memordal Institute. Report BMI X-524. 1968.
- 22 - Uranium Isotope Analysis by optical emission spectroscopy
LEYS, J. - PERKINS, R.
Analytical Chemistry, 38, No 8, Julio 1966.
- 23 - Isotope shift in the plutonium spectrum.
CONWAY, J. - FRED, M.
Argonne National Lab., 4889, Sept. 1952.
- 24 - Studies in Histochemistry. Cytochemical Analysis by Laser
Microprobe.
GLICK, D.
Annal. N.Y. Acad.Sci., 152, 265 (1969)
- 25 - a) An attempt of applying laser rays for the detection and
analysis of chemical elements in tissue slices.
KOZIK, M. - ARCIMOWICZ, B. - DEMBCZYNSKI, J.
Acta Histochem., 37, 3 (203 - 205) 1970.
b) The correction of individual results in Laser microanalysis
applied to histological slices.
KOZIK, M. - ARCIMOWICZ, B. - DEMBCZYNSKI, J.
Histochemie, 30, 289-295 (1972)

- 26 - Electric spark cross-excitation in laser microprobe emission spectroscopy for samples of 10-25 microns diameter.
BEATRICE, E. - HARDING-BARLOW, I. - GLICK, D.
Applied Spectroscopy, 23, 3 (257), 1969.
- 27 - Laser analysis of the content of some cations in diseases of the extrapyramidal system.
KOZIK, M. - ARCIMOWICZ, B. - DEMBZYNSKI, J.
Neuropat. Pol. X, 396-400, 1972.
- 28 - Investigation on acid phosphatase activity in hepatic acinus by means of a laser microanalyzer.
MIETKIEWSKI, K. - WARCHOL, J. - ARCIMOWICZ, B.
Acta Histochem. Bd 42, 95-97, 1972.
- 29 - On the preparation of samples for laser microprobe analysis
ROSAN, R.
Applied Spectroscopy, 19, 3, 1965.
- 30 - The application of laser spectroscopy for the qualitative and quantitative analyses of the inorganic compounds of calcified tissues.
GOLDMAN, H. - RUBEN, M. - SHERMAN, D.
Oral Surgery, 17, 102, 103, 1964.
- 31 - Spectroscopy, Ultramicroanalysis with a Laser.
ROSAN, R. - HEALY, N., - McNARY, R.
Science, 142, oct. 63.
- 32 - Experience with the laser microspectral analyser LMA 1 in criminology and forensic chemistry.
NEUNINGER, H.
Jena Review, 4, 1970.
- 33 - Aus der Praxis der Laser-Mikrospektralanalyse.
NEUNINGER, H.
Mikrochimica Acta, IV, 239-251, (1970)
- 34 - Microspectrochemical Analysis of Mineral with the laser microprobe.
SNETSINGER, K. - KEIL, K.
The American Mineralogist, 52, Nov-dec. 1967.

- 35 - The use of optic quantum generators in spectrographic analysis.
KARYANIN, A. - AKHMANOVA, M. - KAIGORODOV, V.
Zhurnal Analiticheskoi Khimii, XX, 145 (1965)
- 36 - Erfahrungen mit dem Laser-Mikrospektralanalysator LMA 1 in der Geochemie.
SCHRON, W.
Zeitschrift für angewandte Geologie, 18, 350 (1972)
- 37 - Spectrochemical Determinations in Garnets using a Laser Microprobe.
BLACKBURN, W. - PELLETIER, Y. - DENNEN, W.
Applied Spect. 22, 4, 1968.
- 38 - Differentiation of Tishinsk deposit Pyrites using a Laser MicroAnalyzer.
EREMIN, N. - KEL'KH, V.
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 191, 166 (1970)
- 39 - Microspectrochemical Analysis of Minerals with Ny Laser.
GEORGIEVA, L. - PETRAKIEV, A.
Bol. Geol. Mineral. 80, 491, 1970.
- 40 - An investigation into the influence of Synthesizing temperature on the microstructure of a ceramic dielectric of the MgO-CaO-TiO₂ system.
DIMITROV, J. - DIMITROV, G. - PETRAKIEV, A.
Mat. Sci. Eng., 6, 334-340 (1969)
- 41 - Laser-spark excitation of homogeneous powdered material.
WHITEHEAD, A. - HEADY, H.
Applied Spectroscopy, 22, 1 (1968)
- 42 - Laser excitation of Powdered solids.
Ferguson, H. - MENTALL, H. - NICHOLL, R.
Nature, No 4965, 1964.
- 43 - Remoción y análisis de capas múltiples con el LMA 1, para microanálisis espectral.
MOENKE-BLANKENBURG, L. - QUILLFELDT, W.
Revista de JENA, VIII, No 2, 1972.

- 44 - La aplicación del LMA 1 para microanálisis espectral en la identificación de pigmentos en pinturas de varias capas en antiguos cuadros murales.
PETRAKIEFF, A. - SAVOV, A. - DIMITROV, G.
Revista de JENA, 2, Nº 4, (1971)
- 45 - Laser microprobe analysis of glass defects.
RYAN, J. - CLARE, C. - RUTH, E.
67th. Ann. Meeting Philadelphia Amer. Cer. Soc. May. 1965.
- 46 - Vaporisation of materials by Q-spoiled laser pulses for spectroscopy analysis.
BROWNE, P.
U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inf. A.D. 673536.
- 47 - An investigation of properties of the laser microprobe.
DEVLIN, J. - LA CONTI, A.
Idem - A.D. 632416.
- 48 - Interaction of high-intensity laser beams with metals.
CHUN, M. - ROSE, K.
J. Appl. Phys., 41, 614 (1970)
- 49 - Spectrochemical Procedures.
HARVEY, C.
A.R.L. 1950.
- 50 - Beiträge zur Entwicklung der spektrographische Mikroanalyse.
Eine quantitative methode der Laser-Emissionspektrographie.
OHLS, K. - KOCH, H. - BECKER, G.
Z. Anal. Chem. 264, 97-104, 1973.
- 51 - Semi-quantitative analysis by means of the laser microprobe.
WEBB, M. - WEBB, R.
Analytica Chimica Acta, 55, 67-75 (1971)
- 52 - Equations for working curves in emission spectroscopy.
PITWELL, L.
Applied Spectroscopy, 16, Nº 3, 1962.