

基于 LIBS 技术的手持式土壤重金属探测 仪光学结构设计

王寅, 赵南京*, 马明俊, 王春龙, 余洋, 孟德硕,
张大海, 胡丽, 张玉钧, 刘建国, 刘文清

(中国科学院环境光学与技术重点实验室 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要 当前土壤重金属污染严重, 设计手持式土壤重金属现场、在线探测设备十分必要。系统发射光路采用会聚透镜将激光光束会聚并作用到样品; 收集光路采用抛物面镜和分离透镜组将等离子体光谱信号耦合进入光纤; 瞄准光路采用抛物面镜、反射镜和胶合透镜组将待测物点成像到毛玻璃上。激光光束经透镜会聚后作用到样品上的光斑尺寸合适; 等离子体光谱信号耦合至光纤的效率, 耦合光束数值孔径满足选用光纤的要求; 瞄准系统对待测点成像清晰; 整个光学系统长、宽、高分别小于 30、10、25 cm, 结构紧凑、体积小、轻便易携带。设计结果表明, 系统适用于非接触式土壤重金属现场、在线探测应用。

关键词 激光诱导击穿光谱; 土壤污染探测; 重金属; 光学设计

中图分类号: O439

文献标识码: A

doi:10.3788/AL20133303.327

Optical Structure Design of Handheld Soil Heavy Metal Detector Based on LIBS

Wang Yin, Zhao Nanjing, Ma Mingjun, Wang Chunlong, Yu Yang, Meng Deshuo,

Zhang Dahai, Hu Li, Zhang Yujun, Liu Jianguo, Liu Wenqing

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Today, soil heavy metal pollution is serious. It's necessary to design a handheld, field and in-situ soil heavy metal detector. A lens is used to focus the laser beam on the sample. A paraboloidal mirror and a separate lens group are used to collect the plasma optical signal into the optical fiber. A paraboloidal mirror and a gluing lens group are used to image the target point to the matglass. The size of the light spot on the sample is suitable; the coupling efficiency of the light which is collected into the optical fiber is high and the numerical aperture of the light satisfies the requirement of the selected fiber; the target point is imaged clearly to the matglass; the length, width and height of the whole optical system are separately less than 30cm, 25cm and 10cm, and therefore the system is compact, small-sized and easy to carry. The result shows that the system is suitable for non-contact, field and in-situ soil heavy metal detection.

Key words laser induced breakdown spectroscopy; soil pollution detection; heavy metal; optical design

0 引言

土壤是人类生态环境的重要组成部分。土壤重金属污染影响农作物的产量和质量, 并可通过食物链危害人类的健康, 也可以导致大气和水环境质量的进一步恶化^[1]。随着近几十年我国工业化、城市化的不断加快, 土壤重金属污染日益严重并已经进入集中多发期。我国每年粮食因重金属污染减产 1 000 多万吨, 被重金属污染的粮食每年多达 1 200 万吨,

合计经济损失超过 200 亿元^[2]。目前我国受 Cd、As、Cr、Pb 等重金属污染的耕地面积近 2 000 万 hm², 约占总耕地面积的 1/5。土壤重金属污染具有隐藏性、滞后性和不可逆转性等特点, 其治理成本高、周期长。因此土壤重金属污染应从源头抓起, 实现原位、快速、简便、精确、低成本分析检测土壤重金属污染状况。

目前, 土壤重金属检测分析方法主要有电感耦

收稿日期: 2013-01-28; 收到修改稿日期: 2013-03-11

作者简介: 王寅 (1986-), 男, 汉, 博士研究生。主要研究方向: 激光诱导击穿光谱的在线应用技术与相应设备研发。E-mail: yinwang@ai.ofm.ac.cn

* 通信作者: 赵南京, E-mail: nj.zhao@ai.ofm.ac.cn

合等离子体原子发射光谱、电感耦合等离子体质谱、X射线荧光光谱、原子吸收光谱、高效液相色谱等。但是除X射线荧光光谱不用现场采样外,其他分析方法均以现场采样、实验室分析为主,分析程序耗时、复杂,无法实现土壤重金属污染物含量的快速、在线分析,同时,X射线荧光光谱的检测限较高且测量误差较大。与上述分析方法相比,激光诱导击穿光谱技术具有快速、简单、无需样品制备以及多种元素同时测量等优点^[3-5]。该技术起源于20世纪60年代,并在最近几十年得到了迅猛的发展^[6-7],由于以上优点,激光诱导击穿光谱技术非常适用于土壤重金属污染的现场、在线探测。目前多数研究工作均为集中在实验室内的研究与分析,实验系统体积较大,未能有效地应用于现场、快速、在线分析。随着激光器与光谱仪制造技术的发展,LIBS技术正逐渐走向成熟,并被越来越广泛地应用于水、土壤和空气污染监测等领域,正发展成为一种极具应用前景的物质成分检测技术^[8]。因此,开发手持式土壤重金属探测仪已经具有可行性,需要设计光束收发耦合效率高、结构紧凑、体积小以及便于操作的光学系统。

1 激光诱导击穿光谱原理

激光诱导击穿光谱原理的示意图如图1所示,激光器发射出的激光脉冲光束经透镜会聚后作用到待测样品表面。当激光功率密度超过样品击穿阈值时,将激发出激光等离子体。激光等离子体在演化、冷却过程中辐射出样品组成元素的特征光谱。激光等离子体发射光谱经透镜组收集、耦合进入光纤并传输至光谱仪进行探测。光谱仪通过光电转换,模数转换将数据传给计算机实现测量数据以及分析结果的显示和保存。

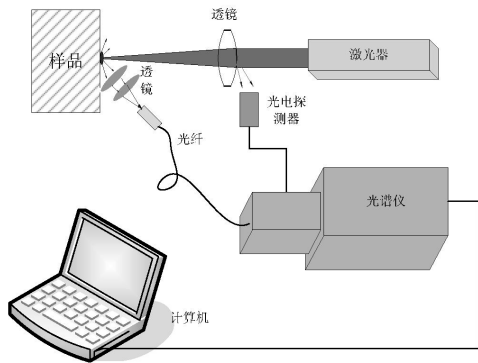


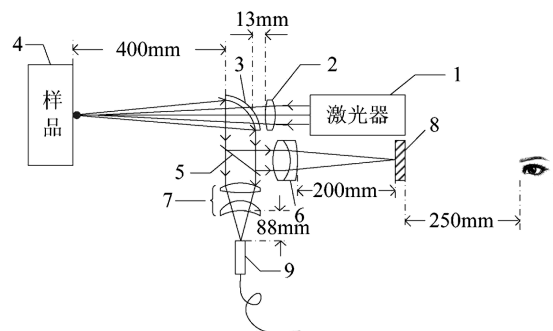
图1 激光诱导击穿光谱原理示意图
Fig. 1 LIBS principle schema

基于激光诱导击穿光谱技术的手持式可瞄准土壤重金属探测系统要求光学系统结构紧凑、激光等离子体光谱信号接收耦合效率高;同时还要保证在探测过程中设备与样品保持一定距离,操作者通过瞄准系统对待探测点瞄准,在不接触的情况下实现对样品中重金属的探测。

2 光学系统设计与分析

光学系统示意图如图2所示。系统对400 mm外的样品进行探测。抛物面镜3上镀有1 064 nm高透,300~800 nm高反的宽带介质膜。反射镜5上镀有300~500 nm高透,500~800 nm高反的宽带介质膜。300~500 nm波段包括土壤重金属探测的所有特征波长,需要将该波段光束耦合进入光纤并传输至光谱仪分析;500~800 nm波段作为可见光部分波段,需要将该波段光束成像到毛玻璃上,便于操作者瞄准样品物点。

样品表面待探测点通过抛物面镜3,反射镜5和胶合透镜组6成像到毛玻璃8上。激光器发射头发出波长为1 064 nm的激光光束经会聚透镜2会聚,穿过抛物面镜3作用到样品表面待探测点上,将待探测点击穿。待探测点处发出的等离子体信号光经抛物面镜3折转并由透镜组7耦合进入光纤。



1-激光器发射头 2-激光会聚透镜 3-抛物面镜 4-样品
5-反射镜 6-胶合透镜组 7-耦合透镜组 8-毛玻璃 9-光纤

图2 光学系统示意图

Fig. 2 Optical system schema

2.1 激光光束会聚光路设计与分析

激光光束将固体击穿成等离子体所需要的光斑功率密度为 $10^8 \sim 10^{10} \text{ W/cm}^2$ ^[9],功率密度低于 10^8 W/cm^2 无法将固体击穿。而一般激光器输出的光脉冲都小于此功率,因此必须使用透镜对激光脉冲光束进行会聚。同时也要保证作用到固体表面的光斑功率密度小于等于 10^{10} W/cm^2 ,以免激光在到达固体表面前就已将空气击穿而无法击穿固体。

透镜对激光光束会聚后的束腰半径为

$$\omega_0 = \frac{\lambda f'}{\pi \omega_0} \quad (1)$$

式中, λ 为激光光束的波长; f' 为会聚透镜的焦距; ω_0 为激光器输出的激光光束的束腰半径; ω_0 为激光光束经过透镜会聚后的束腰半径, 位于会聚透镜的焦点处。

会聚透镜焦点处激光功率密度 σ_0 为

$$\sigma_0 = \frac{P}{\pi \omega_0^2} \quad (2)$$

式中, P 为激光器输出激光光束的功率。

由于一般设计的透镜将激光光束束腰处的光斑会聚的很小, 束腰半径只有几十个微米, 激光功率密度将超过空气的击穿阈值, 从而将空气击穿, 因此样品表面与透镜的距离应小于会聚透镜的焦距。将样品表面从透镜焦点处靠近透镜方向移动 x' 距离, 此处样品表面的光斑半径为 ω' , 样品表面激光功率密度 σ 为

$$\sigma = \frac{P}{\pi \omega'^2} \quad (3)$$

离开束腰位置 x' 处的光斑半径 ω' 与束腰半径 ω_0 的关系为

$$\omega'^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda x'}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right] \quad (4)$$

会聚透镜到样品表面之间的距离 d 为

$$d = f' - x' \quad (5)$$

由 (1) ~ (5) 式可得会聚透镜到样品表面之间的距离 d 的表达式

$$d = f' - \sqrt{\left(\frac{f'^2}{\sigma \pi \omega_0^2} \right) (P \pi \omega_0^2 - \sigma \lambda^2 f'^2)} \quad (6)$$

由 (6) 式可知会聚透镜到样品表面之间的距离与会聚透镜的焦距、击穿样品所需的功率密度、激光脉冲的功率、激光脉冲的波长以及激光光束在会聚前的束腰半径有关。

采用小型激光器输出的光束单脉冲能量为 25 mJ, 脉冲持续时间为 4 ns, 光束束腰半径为 1.5 mm, 波长为 1 064 nm, 则激光光束经透镜会聚后作用到样品表面处的光斑半径应该在 0.141 ~ 1.41 mm 之间。激光光束会聚光路如图 3 所示。会聚透镜与样品表面的距离为 453 mm, 透镜设计结果如表 1 所示。通过光学软件模拟出的样品表面处的光斑点列图如图 4 所示。

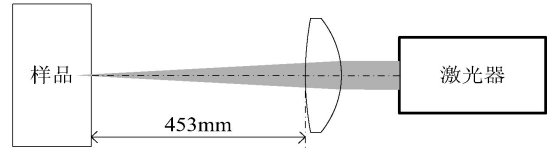


图3 激光光束会聚光路示意图

Fig. 3 The schema of the Laser beam converging

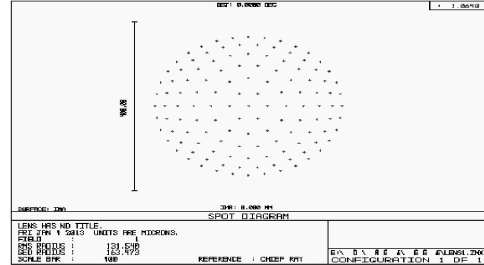


图4 样品表面处激光光斑点列图

Fig. 4 The spot diagram of the Laser spot on the sample surface

表1 会聚透镜设计结果(单位:mm)

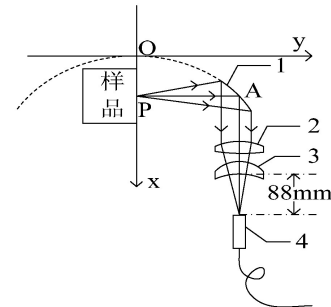
Tab.1 Converging lens design results (unit: mm)

材料	孔径	有效 焦距	第一面 曲率半径	第二面 曲率半径	中心 厚度	边缘 厚度
K9	40	460	265	-1 927	4	3

结果表明, 作用到样品表面的光束光斑半径为 0.163 mm, 功率密度为 7.49×10^9 W/cm², 光束可以将样品击穿成等离子体而不击穿空气。

2.2 等离子体光谱信号收集光路设计与分析

土壤重金属等离子体光谱信号的波长范围为 300 ~ 500 nm, 该波段包括土壤重金属检测的所有特征波长。采用抛物面镜将样品表面发出的等离子体光谱信号光束折转 90°, 同时将光束变为高度准直的平行光; 采用透镜组将平行光束耦合进入光纤。收集光路如图 5 所示。



1-抛物面镜 2-透镜组第一片透镜

3-透镜组第二片透镜 4-光纤

图5 等离子体光谱信号收集光路示意图

Fig. 5 The schema of the plasma spectroscopy signal collection

如图3所示建立坐标系,抛物面方程为

$$y^2=2r_0x \quad (7)$$

式中, r_0 为抛物面的基准面曲率半径, $r_0=400\text{ mm}$ 。被激光会聚光束击穿的样品表面点位于抛物面的焦点P处,坐标为(200 mm, 0 mm)。根据抛物面的性质,其焦点与无穷远物象共轭,是一对齐明点。因此,由P点发出,沿轴方向,数值孔径0.05的等离子

体光束入射到中心在点A(400 mm, 200 mm)处的部分抛物面镜上,折转90°并变为平行光。

用透镜组将上述平行光束耦合进入相距88 mm 远的光纤。采用纤芯直径为1 mm,数值孔径为0.25的光纤接收等离子体光谱信号并将其传输进入光谱仪。透镜组设计结果如表 2 所示。耦合至光纤端面的光斑点列图如图 6 所示。

表2 耦合透镜组设计结果(单位:mm)

Tab.2 Coupling lens group design results (unit: mm)

透镜组孔径	透镜组有效焦距	第一片透镜					第二片透镜					两透镜间隔
		材料	第一面	第二面	中心厚度	边缘厚度	材料	第一面	第二面	中心厚度	边缘厚度	
			曲率半径	曲率半径				曲率半径	曲率半径			
40	100	FK51	119	-636	6	4	FK51	61	166	6	4	6

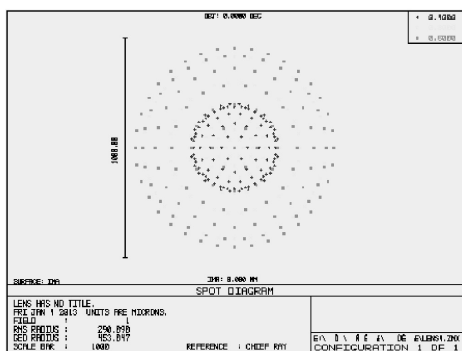


图6 耦合至光纤端面的光斑点列图

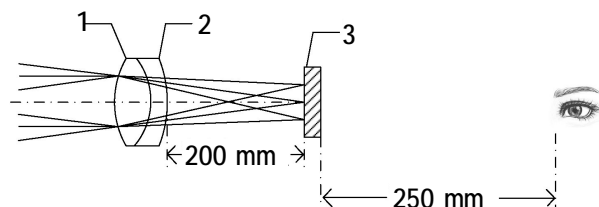
Fig. 6 The spot diagram of the light which is collected onto the end of the optical fiber

结果表明,耦合至光纤端面的光束光斑直径小于1 mm,光束数值孔径为0.227,满足选用光纤的要求。

2.3 瞄准光路设计与分析

如图 2 所示,反射镜5上镀有500~800 nm高反

的宽带介质膜,将抛物面镜所得的平行光中500~800 nm波段的光束转折90°,进入胶合透镜组6中,并最终成像到毛玻璃上。瞄准光路示意图如图7所示。胶合透镜设计结果如表 3 所示。人眼在距离毛玻璃250 mm处的明视距离外观察毛玻璃上的像。毛玻璃的中心印有叉丝,当样品上的物点在毛玻璃上的像清晰,并与叉丝重合时,系统即瞄准该物点。



1-胶合透镜组第一片透镜 2-胶合透镜组第二片透镜 3-毛玻璃

图7 瞄准光路示意图

Fig. 7 Aiming optical system schema

表3 胶合透镜组设计结果(单位:mm)

Tab.3 Gluing lens group design results (unit: mm)

透镜组孔径	透镜组有效焦距	第一片透镜			第二片透镜			第一面	第二面	第三面
		材料	中心厚度	边缘厚度	材料	中心厚度	边缘厚度	曲率半径	曲率半径	曲率半径
40	200	材料K9	7	3	材料ZF2	5	6	128	-83	-232

操作者先通过直接目测确定样品待检测点的位置,然后借助瞄准系统对待检测点瞄准。操作者只关心待检测点的像是否清晰,因此瞄准系统为小视场系统。由于入射到胶合透镜组的光束为平行光束,选择系统的视场范围为-2~2°,则毛玻璃上像高为7 mm,像的大小为1.4 cm,该尺度对于操作者

瞄准待检测点已经足够。国际上规定人眼的明视距离D为250 mm。同时,在良好照明条件下,人眼的分辨角 ω 一般取为1'10,则毛玻璃上人眼可以分辨的最小距离 σ 为

$$\sigma=D\tan\omega \quad (8)$$

由(8)式计算得到人眼对毛玻璃上最小分辨距

离 σ 为0.073 mm, 则瞄准系统分辨率极限为 σ 的倒数, 即为13.7 lp/mm。采用能全面、定量反应光学系统像质的光学传递函数对瞄准系统进行像质评价^[10-11]。瞄准系统的调制光学传递函数曲线如图8、图9所示。

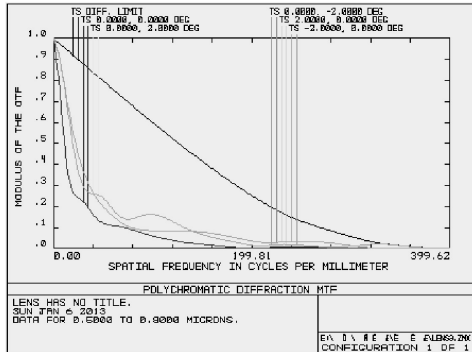


图8 瞄准系统调制光学传递函数曲线

Fig. 8 The MTF of the aiming optical system

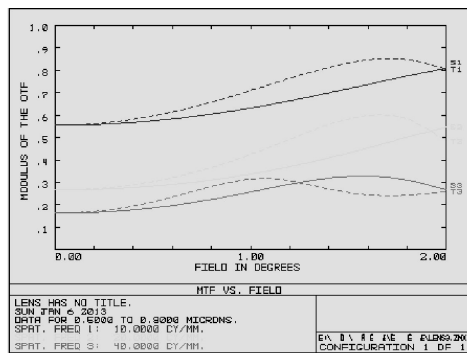


图9 瞄准系统在10、20 lp/mm和40 lp/mm处的调制光学传递函数

Fig. 9 The MTF of the aiming optical system at 10, 20 lp/mm and 40 lp/mm

结果表明, 瞄准系统在分辨率极限13.7 lp/mm处的调制光学传递函数值均大于0.05^[12], 满足调制光学传递函数最大阈值。

3 结论

通过会聚透镜将激光光束会聚到样品表面, 抛物面镜和分离透镜组收集等离子体光谱信号并耦合进入光纤, 光束数值孔径与光纤匹配, 耦合效率高。抛物面镜、反射镜、胶合透镜组将待探测点成像到毛玻璃上, 协助操作者对待探测点瞄准。整个光学系统外形类似于手枪, 其长、宽、高分别小于30、10、25 cm。光学系统结构紧凑、体积小、轻便易携带, 适用于对土壤样品进行现场、在线、非接触式的重金属元素探测。

参考文献

- [1] ZHENG XISHEN, LU ANHUI, GAO XIANG, et al. Contamination of heavy metals in soil present situation and method [J]. Soil and Environmental Sciences, 2002, 11 (1): 79-84.
郑喜坤, 鲁安怀, 高翔, 等. 土壤重金属污染现状与防治方法[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1): 79-84.
- [2] REN XUXI. The heavy metal pollution in soil and the prevention measurement [J]. Environmental Protection Science, 1999, 25 (5): 31-33.
任旭喜. 土壤重金属污染及防治对策研究 [J]. 环境保护科学, 1999, 25(5): 31-33.
- [3] DAVID A CREMERS, ROSEMARIE C CHINNI. Laser-induced breakdown spectroscopy - capabilities and limitations [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2009 (44): 457-506.
- [4] BAUDELET M, YU J, BOSSU M, et al. Discrimination of microbiological samples using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 89 (16): 163903.
- [5] MOHAMED W T Y. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectroscopy with ICCD camera [J]. Opt. Laser Technol., 2007, 40(1): 30-38.
- [6] CELIO PASQUINI, JULIANA CORTEZ, LUCAS M C SILVA, et al. Laser induced breakdown spectroscopy [J]. J. Braz. Chem. Soc., 2007, 18(3): 463-512.
- [7] KYUSEOK SONG, YONG-III LEE, JOSEPH SNEDDON. Recent developments in instrumentation for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy Reviewers, 2002, 37(1): 89-117.
- [8] SHI HUAN, ZHAO NAN JING, WANG CHUNLONG. Measurement of trace heavy metal zinc in water by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012 (49): 013003-1-013003-5.
石焕, 赵南京, 王春龙, 等. 应用激光诱导击穿光谱测量水体中痕量重金属锌 [J]. 激光与光电子学进展, 2012 (49): 013003-1-013003-5.
- [9] DAVID A. CREMERS, LEON J RADZIEMSKI. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy [M]. John Wiley and Sons Ltd., 2006: 39-40.
- [10] ZHANG YIMO. Applied Optics [M]. 3rd ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2008: 373.
张以谟. 应用光学 [M]. 3版. 北京: 电子工业出版社, 2008: 373.

- [11] HUANG YIFAN, LI LIN. Optical Design Tutorial [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2009: 23.
黄一帆, 李林. 光学设计教程[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2009: 23.
- [12] XIAO ZEXIN. Optical Engineering Design [M]. 2nd ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2008: 37.
萧泽新. 工程光学设计[M]. 2 版. 北京: 电子工业出版社, 2008: 37.