

单脉冲和再加热正交双脉冲激光诱导击穿光谱对比研究

余 洋, 赵南京, 方 丽, 孟德硕, 谷艳红, 王园园, 贾 尧, 马明俊, 刘建国, 刘文清

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

摘 要 为了提高激光诱导击穿光谱技术(LIBS)的检测灵敏度和辐射光谱特性, 采用再加热正交双脉冲结构对样品中的4种元素 Fe, Pb, Ca 和 Mg 以及含有不同浓度重金属元素 Cr 的土壤样品进行分析。研究了4条特征谱线 Fe I : 404.581 nm, Pb I : 405.78 nm, Ca I : 422.67 nm 和 Mg I : 518.361 nm 的光谱强度和信背比随两激光脉冲之间时间间隔的变化关系, 获得了两激光脉冲之间最佳的时间间隔为 1.0 μ s。在单脉冲和双脉冲条件下, 得到了4条特征谱线 Fe I : 404.581 nm, Pb I : 405.78 nm, Ca I : 422.67 nm 和 Mg I : 518.361 nm 光谱强度的增强倍数分别为 2.23, 2.31, 2.42 和 2.10; 分析了特征谱线 Fe I : 404.581 nm 和 Ca I : 422.67 nm 谱线强度随时间的演化特性以及4条特征谱线信背比随光谱采集延时的变化关系, 双脉冲能有效延长光谱强度的衰减时间以及提高特征谱线的信背比; 比较分析了等离子体温度和电子密度随时间的演化特性, 在双脉冲条件下, 等离子体温度最大升高了 730 K, 电子密度最大增加了 $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。单脉冲和双脉冲条件下获得重金属元素 Cr 的检测限分别为 38 和 20 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 再加热正交双脉冲技术使元素检测限下降近 2 倍。以上结果表明: 再加热正交双脉冲能有效地提升 LIBS 技术的检测灵敏度和光谱特性, 为进一步降低元素的检测限提供了有效的方法。

关键词 激光诱导击穿光谱; 正交双脉冲; 谱线增强; 信背比; 等离子体温度; 电子密度

中图分类号: O433.4 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2017)02-0588-06

引 言

1962年 Brech 提出以激光作为等离子体激发光源对物质成分及含量进行光谱分析的技术(激光诱导击穿光谱技术^[1](laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)。与传统的电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子吸收光谱法(AAS)以及分光光度计比色法等实验室分析方法相比, LIBS 具有能对不同形态的样品进行分析^[2-5], 能同时对多元素进行在线分析, 分析时间短以及无需样品预处理等优点, 然而 LIBS 技术同时也存在检测限偏高, 准确性较低, 元素间存在交叉干扰和基体效应严重等问题。

近年来为了提高 LIBS 技术的检测能力, 降低检测限的问题, 目前的研究工作主要围绕设计外部装置对等离子体进行空间约束^[6-7], 利用火花放电^[8]以及双脉冲^[9-15]等外部辅助方法对等离子体进行再加热, 这些方法都能在一定程度上增强等离子体辐射光谱强度, 提升 LIBS 技术的分析能力。郭连波^[6]等利用半球形空间约束结合磁场约束对纯金属和合

金样品中的 Co 和 Cr 元素进行检测, Co 和 Cr 的谱线强度分别增强了 22 和 24 倍; 周伟东^[8]等利用激光烧蚀结合高压快速脉冲放电对单晶硅中的 Si 元素进行分析, Si 谱线强度增强了 52 倍; 高勋^[9]等采用预烧蚀正交双脉冲对合金钢中 Cr 元素进行分析, Cr 光谱强度最大增强 12.5 倍; 王琦^[10]等采用预烧蚀正交双脉冲对钢样中 Fe 元素进行检测, Fe 谱线强度增强了 6.5 倍; 杜闯^[11]等同样基于预烧蚀正交双脉冲对土壤样品中的 Mn 元素进行分析, Mn 谱线强度最大增强了 2.75 倍, 目前采用再加热正交双脉冲结构对土壤类样品进行分析的研究工作尚属少见。

本文采用正交双脉冲的另一种方式——再加热双脉冲对含铅污泥样品中四种元素 Fe, Pb, Ca 和 Mg 以及不同浓度 Cr 的土壤样品进行分析, 研究了光谱强度和谱线信背比随两激光脉冲时间间隔的变化关系, 获得了 Fe I : 404.581 nm, Pb I : 405.78 nm, Ca I : 422.67 nm 和 Mg I : 518.361 nm 四条特征谱线光谱强度增强倍数。对比分析了单脉冲和双脉冲条件下, 谱线强度和信背比随延时的变化关系、等离子体温度和电子密度随延时的变化关系以及重金属元素 Cr

收稿日期: 2016-01-14, 修订日期: 2016-05-25

基金项目: 安徽省科技重大专项项目(15CZZ04125), 国家(863)计划项目(2013AA065502, 2014AA06A513), 国家自然科学基金项目(61378041), 安徽省杰出青年科学基金项目(1108085J19, 1508085JGD02)资助

作者简介: 余 洋, 1988 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: yuy@aiofm.ac.cn

检测限的对比结果。

1 实验部分

采用中心波长为 1 064 nm 的 Nd : YAG 脉冲激光器(法国 Quantel 公司, Ultra 型, 脉冲宽度 6 ns, 能量 100 mJ)作为等离子体激发光源, 另一中心波长 1 064 nm 的 Nd : YAG 脉冲激光器(Big Sky, 脉冲宽度 5 ns, 能量 50 mJ)作为等离子体再加热光源。四通道数字延时脉冲发生器 DG535(美国 SRS 公司)控制两激光光束发射的时间间隔, 第一束激光脉冲经全反镜反射后通过焦距 $f=50$ mm 的平凸透镜会聚作用在待测样品上, 形成高温高密度的等离子体, 与第一束激光脉冲相隔一定时间间隔的第二束激光脉冲经另一焦距 $f=50$ mm 的平凸透镜会聚作用在已形成的等离子体上, 对等离子体进行再加热。等离子体辐射信号经焦距 $f=25$ mm 平凸透镜会聚耦合进光纤, 光谱信号再经光纤传输到中阶梯光栅光谱仪(英国 Andor 公司, Mechell 5000 型)进行分光, 信号最终由 ICCD(英国 Andor 公司, i Star 型)进行探测。样品放置于旋转的工作平台上, 实验系统原理图如图 1 所示。

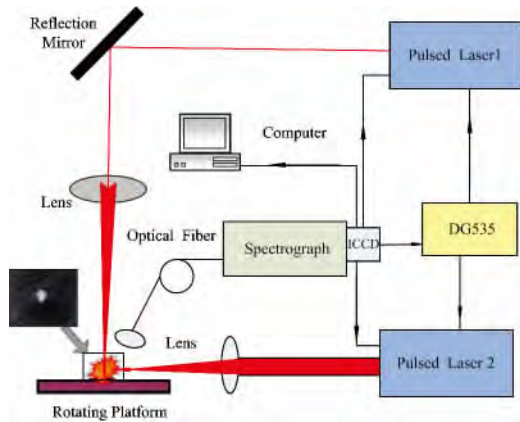


图 1 正交双脉冲实验系统原理图
Fig. 1 Orthogonal Dual-Pulse schematic diagram of experimental apparatus

表 1 不同浓度 Cr 的土壤样品

Table 1 Soil sample contained different concentrations of Cr

Serial number of soil sample	Concentration/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
1	100
2	200
3	300
4	400
5	500
6	600
7	700
8	800
9	900
10	1 000

实验所用的样品为某铅蓄电池厂排放的固体废弃物(含铅污泥, 样品经自然风干、研磨、过筛(100 目)。用电子天平

称质量 2.8 g 的样品, 将其压制成直径为 30 mm、厚度为 2.6 mm 的圆饼状样品。用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和去离子水配制 $250 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液, 利用此标准溶液与土壤进行混合配制一系列浓度梯度 Cr 的土壤样品, 土壤中 Cr 的具体浓度如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 激光脉冲时间间隔

如图 2 所示, P1 和 P2 分别代表第一束和第二束激光脉冲, T_1 为两束激光脉冲之间的时间间隔, T_2 为探测器开启时刻与第二束激光脉冲之间的时间间隔, T_3 为探测器接收光谱信号的时间, 图 2 描述了双脉冲实验系统激发和采集光谱的时间序列。

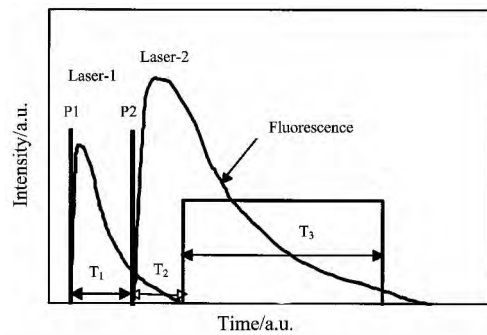


图 2 正交双脉冲实验系统时间参数
Fig. 2 Time parameter of orthogonal Dual-Pulse experimental system

对于双脉冲 LIBS 实验系统而言, 两脉冲之间的时间间隔 T_1 是至关重要的一个时间参数。实验中固定 $T_2=1.0 \mu\text{s}$, $T_3=5.0 \mu\text{s}$, 在 $0 \sim 5 \mu\text{s}$ 时间范围内每隔 $0.5 \mu\text{s}$ 调节参数 T_1 , 每个光谱累加 10 次激光脉冲, 每个数据点测量 5 个光谱, 最终的光谱强度为 5 次测量结果的平均值。图 3(a) 和 (b) 分别给出了样品中 4 条特征谱线光谱强度和 SBR 随 T_1 的变化关系。

实验选择了样品中的 4 种元素 Fe, Pb, Ca 和 Mg 的特征谱线 Fe I : 404.581 nm, Pb I : 405.78 nm, Ca I : 422.67 nm 和 Mg I : 518.361 nm 作为分析对象。图 3(a) 的结果表明, 4 条特征谱线的光谱强度随 T_1 的变化趋势基本一致, 随着时间的增加, 光谱强度先增强后减弱, 当 $T_1=1.0 \mu\text{s}$ 时光谱强度出现了最大值, 在 $2.0 \mu\text{s}$ 以后光谱强度下降趋于平稳; 图 3(b) 的结果显示, 四条特征谱线的 SBR 整体上先增加后下降。当第一束激光脉冲作用在样品表面后瞬间形成高温高密度的等离子体, 等离子体随后向外扩散演化, 逐渐冷却衰减, 特征光谱强度也会逐渐减弱, 此时第二束激光脉冲经透镜会聚作用在等离子体上, 第二束激光脉冲会聚后产生的冲击波以及高功率密度的激光能量能够再次加热冷却衰减的等离子体, 使特征光谱强度得到增强。当第二束激光脉冲在等离子体演化的不同时刻作用在等离子体上, 等离子体向外辐射的光谱特性必然也不相同, 因而时间参数 T_1 决定着

双脉冲 LIBS 的光谱特性。由于等离子体辐射光谱自身的衰减时间在 $1.0 \sim 2.0 \mu\text{s}$ 之间, $2.0 \mu\text{s}$ 以后等离子体辐射光谱强度衰减较大, 因而第二束激光脉冲在 $2.0 \mu\text{s}$ 以后作用在等离子体上, 对等离子体辐射光谱强度的影响并不显著。综合考虑光谱强度和 SBR, 选择最佳的两脉冲之间时间间隔 $T_1 = 1.0 \mu\text{s}$ 。

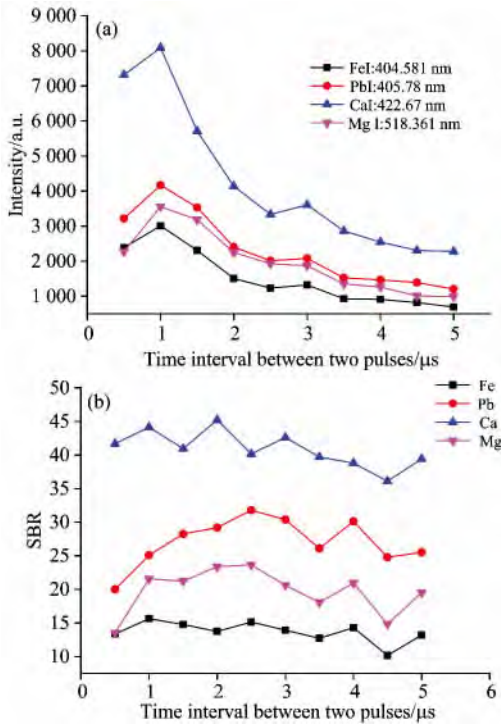


图 3 光谱强度 (a) 和信背比 (b) 随双脉冲时间间隔 T_1 的变化关系

Fig 3 Variation relationship between dual-pulse time interval T_1 and (a) spectral intensity (b) SBR

2.2 光谱强度增强

固定 $T_1 = 1.0 \mu\text{s}$, $T_2 = 1.0 \mu\text{s}$, $T_3 = 5.0 \mu\text{s}$ 。图 4 给出了在单脉冲和双脉冲条件下, 样品中四种元素 Fe, Pb, Ca 和 Mg 的特征谱线 Fe I : 404.581 nm, Pb I : 405.78 nm, Ca I : 422.67 nm 和 Mg I : 518.361 nm 所在波段的 LIBS 光谱

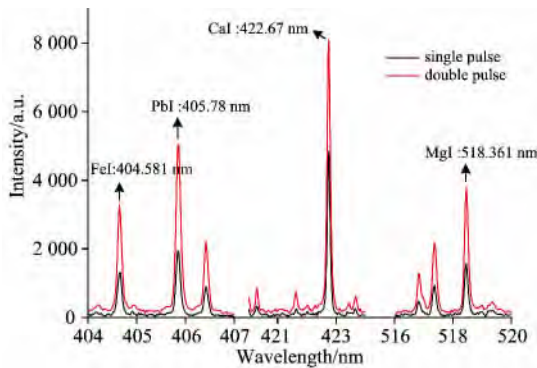


图 4 单脉冲与双脉冲条件下 LIBS 特征光谱对比结果

Fig 4 Comparative results of LIBS characteristic spectra in the condition of single and double pulse

对比图。

图 4 的结果表明, 与传统的单脉冲实验条件相比, 双脉冲实验条件下, 特征谱线光谱强度能够得到明显的增强, 提高了光谱探测的灵敏度。这说明第二束激光脉冲能够再次加热第一束激光脉冲与样品作用产生的等离子体, 使得等离子体内部的粒子间碰撞加剧, 增强了等离子体辐射光谱的强度。样品中四种元素光谱强度的具体增强倍数如表 2 所示。

表 2 4 条特征谱线光谱强度增强倍数

Table 2 Enhancement factor of spectral intensity of four characteristic spectral lines

Characteristic spectral lines	Enhancement factor
Fe I : 404.581 nm	2.23
Pb I : 405.78 nm	2.31
Ca I : 422.67 nm	2.42
Mg I : 518.361 nm	2.10

设置 $T_1 = 1.0 \mu\text{s}$, $T_3 = 0.5 \mu\text{s}$, 每隔 $0.5 \mu\text{s}$ 调节参数 T_2 。图 5 给出了 Ca I : 422.67 nm 和 Fe I : 404.581 nm 在单脉冲和双脉冲条件下, 特征谱线光谱强度随时间的衰减特性。

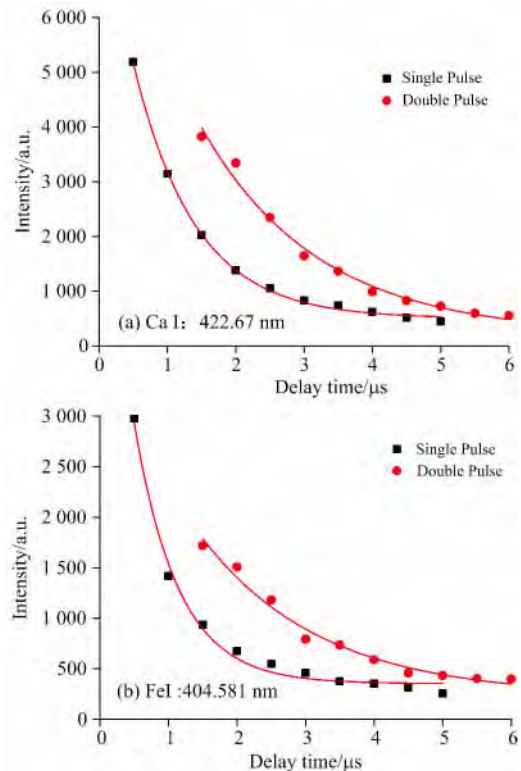


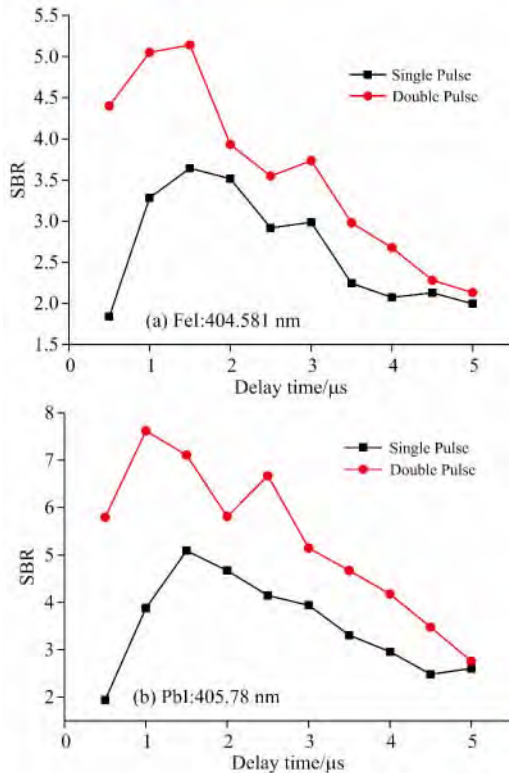
图 5 单脉冲和双脉冲条件下光谱强度随时间的演化特性

Fig 5 Time evolution characteristics of spectral intensity in the condition of single and double pulse

图 5 的结果表明, 当第二束脉冲激光与第一束脉冲激光时间间隔 $T_1 = 1.0 \mu\text{s}$ 后作用在等离子体上, 与相同时间尺度的

单脉冲实验条件相比,特征谱线光谱强度明显增强;从等离子体辐射光谱的整体演化过程可以看出,双脉冲情况下特征谱线光谱强度衰减的速率要明显小于传统单脉冲情况,即双脉冲实验条件能够延长等离子体辐射光谱的衰减时间。

2.3 光谱信背比



信背比(SBR)能够反映特征谱线的清晰度,是表征光谱特性的一个重要的参数。在单脉冲和双脉冲条件下,Fe I : 404.581 nm, Pb I : 405.78 nm, Ca I : 422.67 nm 和 Mg I : 518.361 nm 四条特征谱线 SBR 如图 6(a)–(d)所示。

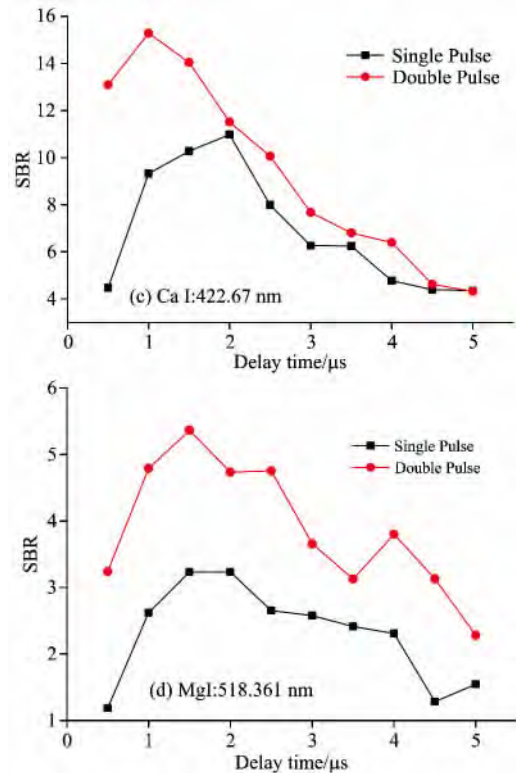


图 6 单脉冲和双脉冲条件下四条特征谱线 SBR 对比结果

Fig. 6 Comparative results of SBR of four characteristic spectral lines in the condition of single and double pulse

由图 6 的结果可以看出,与单脉冲情况相比,双脉冲条件下特征谱线的 SBR 得到明显的提高。双脉冲能够增强元素特征谱线峰值强度,同时也使背景光谱强度得到增强,这可以从图 4 的 LIBS 特征光谱对比结果看出。然而谱线峰值强度的增加程度要大于连续背景光谱强度,因而最终特征谱线的 SBR 得到提高,以上结果表明双脉冲能够有效地提升 LIBS 的光谱特性。

2.4 等离子体温度和电子密度

等离子体辐射光谱特性从本质上讲是由等离子体的性质决定的,而等离子体温度和电子密度是描述等离子体性质的两个主要参数。等离子体温度通过选择 Fe 元素的 13 条特征谱线,利用 Boltzmann 平面法计算出等离子体温度^[16];电子密度通过对特征谱线 Ca I : 422.67 nm 进行 Lorentz 拟合,获取谱线的半高全宽(FWHM),进而求出电子密度。图 7(a)和(b)分别给出了单脉冲和双脉冲条件下等离子体温度和电子密度随时间演化的对比结果。

由图 7(a)和(b)的结果可以看出,在单脉冲与双脉冲实验条件下,等离子体温度均呈线性衰减,且电子密度均呈指数形式衰减。与单脉冲条件相比,双脉冲条件提高了等离子体温度并增加了电子密度,等离子体温度最大提高了 730 K,

电子密度最大增加了 $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$;双脉冲条件下等离子体温度和电子密度的衰减速率明显小于单脉冲条件,这与图 5 中特征谱线光谱强度的演化结果是一致的。正交双脉冲条件下,光谱强度的增强本质是由于第二束激光脉冲会聚后产生的冲击波以及高功率密度的激光能量对等离子体有一个再加热的过程,从而使得等离子体温度升高以及电子密度增加,这是双脉冲条件下光谱强度得到增强的本质原因。

2.5 定量分析

在单脉冲和双脉冲条件下,对土壤中重金属元素 Cr 进行对比分析,土壤中 Cr 的浓度具体如表 1 所示。每组数据累加 20 次激光脉冲,每个浓度的土壤样品测量 5 组数据,最终 Cr 的光谱强度为 5 组实验数据的平均值。图 8(a)和(b)为单脉冲和双脉冲条件下 Cr 的定标曲线。

元素的检测限由下式给出

$$c_L = \frac{3S_B}{k}$$

式中, c_L 为元素的检测限, S_B 为空白背景的标准偏差, k 为定标曲线的斜率。单脉冲和双脉冲条件下检测限的对比结果如表 3 所示。

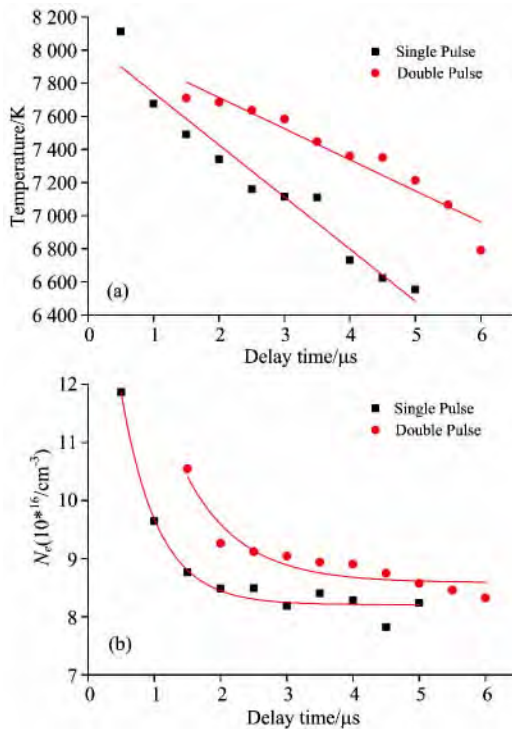


图 7 单脉冲和双脉冲条件下等离子体温度和电子密度随时间演化的对比结果

Fig. 7 Comparative results of time evolution of plasma temperature and electron density in the condition of single and double pulse

表 3 单脉冲和双脉冲元素 Cr 检测限对比结果

Table 3 Comparative results of limit of detection of Cr in the condition of single and double pulse

Configuration	Slope k	standard deviation S_B	limit of detection $c_L/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Single pulse	1.673	21.1	38
Double pulse	1.831	12.5	20

由表 3 的结果可知, 双脉冲提高了 LIBS 技术的检测灵敏度, 在一定程度上降低了元素的检测限。由于土壤基体本身较难激发, 而且重金属元素在土壤中的含量较低, 属于微量元素, 双脉冲结构中第二束激光脉冲的绝大部分能量被土壤中的主要元素所吸收, 对于土壤中含量较低的重金属元素而言, 对第二束激光脉冲能量吸收的能力有限, 因而检测灵敏度提高的程度有限。然而随着双脉冲结构参数的进一步优化以及研究的深入, 利用此方法土壤中重金属元素的检测限是可以进一步降低的。

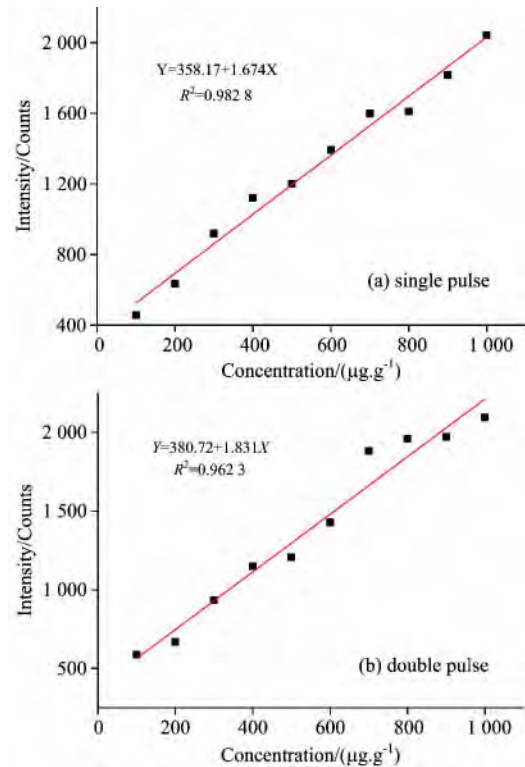


图 8 单脉冲和双脉冲条件下元素 Cr 的定标曲线

Fig. 8 Calibration curve of Cr in the condition of single and double pulse

3 结论

采用再加热正交双脉冲对样品中四种元素 Fe, Pb, Ca 和 Mg 的特征谱线 Fe I : 404.581 nm, Pb I : 405.78 nm, Ca I : 422.67 nm 和 Mg I : 518.361 nm 以及不同浓度 Cr 的土壤样品进行研究, 并与传统单脉冲条件下的 LIBS 结果进行对比分析, 具体结果如下: (1) 双脉冲条件下, 两激光脉冲之间的最佳时间间隔为 1.0 μs , 四条特征谱线 Fe I : 404.581 nm, Pb I : 405.78 nm, Ca I : 422.67 nm 和 Mg I : 518.361 nm 光谱强度增强倍数分别为 2.23, 2.31, 2.42 和 2.10; (2) 双脉冲能延长特征谱线光谱强度的衰减时间以及有效地提高谱线的信背比, 等离子体温度最大提高了 730 K, 电子密度最大增加了 $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; (3) 单脉冲和双脉冲条件下 Cr 的检测限分别为 38 和 20 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 再加热正交双脉冲结构使元素检测限下降近 2 倍。正交双脉冲有效地提高了 LIBS 技术的检测灵敏度和光谱特性, 降低了元素的检测限, 为进一步提高 LIBS 技术的探测能力提供了方法支持。

致谢: 感谢安徽省环境光学监测技术重点实验室、中国科学院环境光学与技术重点实验室、国家环境保护环境光学监测技术重点实验室和国家环境光学监测仪器工程技术研究中心提供的实验设备。

References

- [1] Cremers D A, Radziemski L J. Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 1.
- [2] LU Cui-ping, LIU Wen-qing, ZHAO Nan-jing(鲁翠萍, 刘文清, 赵南京). Acta Physica Sinica, 2011, 60(4): 045206.
- [3] WANG Chun-long, LIU Jian-guo, ZHAO Nan-jing(王春龙, 刘建国, 赵南京). Acta Physica Sinica, 2013, 62(12), 125201.
- [4] Lazzari C, Rosa M D, Rastelli S. Laser Part, 1994, 12(3): 525.
- [5] Hybl J D, Lithgow G A, Buckley S G. Applied Spectroscopy, 2003, 57(10): 1207.
- [6] Guo L B, Hu W, Zhang B Y. Optics Express, 2011, 19(15): 14067.
- [7] Popov A M, Colao F, Fantoni R. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25: 837.
- [8] Zhou W D, Li K X, Shen Q M. Optics Express, 2010, 18(3): 2573.
- [9] GAO Xun, SHAO Yan, DU Chuang(高 勋, 邵 妍, 杜 闯). Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(8): 0815003.
- [10] WANG Qi, LIANG Yun-xian, CHEN Xing-long(王 琦, 梁云仙, 陈兴龙). Chinese Journal of Lasers, 2011, 38(12): 1215001.
- [11] DU Chuang, GAO Xun, SHAO Yan(杜 闯, 高 勋, 邵 妍). Acta Physica Sinica, 2013, 62(4): 045202.
- [12] Pedarnig J D, Haslinger M J, Bodea M A. Spectrochimica Acta Part B, 2014, 101: 183.
- [13] Pearman W, Scaffidi J, Angel S M. Applied Optics, 2003, 42(30): 6085.
- [14] Kuwako A, Uchida Y, Meada K. Applied Optics, 2003, 42(30): 6052.
- [15] WANG Li, XU Li, ZHOU Yu(王 莉, 徐 丽, 周 彧). Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(4): 0415003.
- [16] YU Yang, ZHAO Nan-jing, WANG Yin(余 洋, 赵南京, 王 寅). Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(7): 0715001.

Comparative Study on Laser Induced Breakdown Spectroscopy Based on Single Pulse and Re-Heating Orthogonal Dual Pulse

YU Yang, ZHAO Nan-jing, FANG Li, MENG De-shuo, GU Yan-hong, WANG Yuan-yuan, JIA Yao, MA Ming-jun, LIU Jian-guo, LIU Wen-qing

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

Abstract In order to improve the detection sensitivity and spectral characteristic of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), re-heating orthogonal dual-pulse configuration is adopted to analyze Fe, Pb, Ca and Mg contained in the sample and soil sample contained different concentrations of heavy metal Cr. Variation relationship between spectral intensity, signal-to-background(SBR) of four characteristic spectral lines Fe I : 404.581 nm, Pb I : 405.78 nm, Ca I : 422.67 nm and Mg I : 518.361 nm and time interval of two laser pulses is discussed, the best time interval of two laser pulses is obtained 1.0 μ s. In the condition of single pulse and dual-pulse, the enhancement factor of spectral intensity of four characteristic spectral lines Fe I : 404.581 nm, Pb I : 405.78 nm, Ca I : 422.67 nm and Mg I : 518.361 nm is respectively 2.23, 2.31, 2.42 and 2.10; The time evolution characteristic of spectral intensity of characteristic spectral lines Fe I : 404.581 nm and Ca I : 422.67 nm is considered, and also the variation relationship between spectral acquisition delay time and SBR of four characteristic spectral lines, dual-pulse can prolong decay time of spectral intensity and improve the SBR of characteristic spectral lines; time evolution characteristic of plasma temperature and electron density is compared in the condition of single pulse and dual-pulse, maximum elevation of plasma temperature is found to be 730 K, and the maximum increase of electron density is $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. The limits of detection of heavy metal Cr are obtained 38 and 20 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively in condition of single and double pulse, limit of detection of Cr is reduced approximately 2 times by the condition of re-heating orthogonal dual pulse. Results above indicate that re-heating orthogonal dual-pulse can improve detection sensibility and spectral characteristic of LIBS technique, which provides an effective method for decreasing the limit of detection of elements.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Orthogonal dual-pulse; Spectral enhancement; Signal-to-background ratio; Plasma temperature; Electron density

(Received Jan. 14, 2016; accepted May 25, 2016)