第30卷，第11期
2010年11月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 30, No. 11, pp2885-2888
November, 2010

湿度对激光诱导土壤等离子体特性的影响

鲁翠萍，刘文清*，赵南京，刘立拓，陈 东，张玉钧，刘建国

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

摘 要 为研究土壤湿度对激光等离子体的影响，通过制备六种不同湿度的土壤样品进行实验，选取铅的特征谱线(Pb：405.78 nm)为分析线。实验结果表明，随着土壤湿度的增加，谱线的强度、信噪比及RSD线性减小。在局部热力学平衡近似下，选取铁在400～440 nm波长范围内的四条特征谱线，利用玻尔兹曼图，测定了等离子体温度在不同湿度下的变化特性，随着湿度从零增加到20%，等离子体温度从11 800 K近似单调的下降到7 800 K，电子密度从3.3×10^{6} cm^{-3}减小到2.8×10^{6} cm^{-3}。

关键词 激光诱导击穿光谱；激光等离子体；土壤湿度；等离子体温度；电子密度

中图分类号：O657.3 **文献标识码**：A **DOI**：10.3964/j.issn.1000-0593(2010)11-2885-04

引 言

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy，LIBS)是利用高能量脉冲激光聚焦到样品上，使样品在瞬间气化成高温、高密度的激光等离子体，在等离子体冷却前，被激发的原子、离子将产生元素成分特征的等离子体发射谱线，通过接收样品的等离子体发射光谱并对特定元素谱线强度及形状进行分析实现元素含量的定量测量。该技术无需样品采集、制备，并具有分析速度快、可实现多元素实时测量等特点[1]，已被用于燃烧、冶金[2]、艺术品鉴定[3]、等离子体诊断等领域，在水污染[4]、气体痕量元素分析[5]、土壤污染[6]等方面也有研究工作相继开展。

基于LIBS技术进行快速重金属污染土壤检测方面的研究国外已有文献报道[7-9]。由于激光诱导击穿光谱受基体效应影响较大，分析结果的准确性、精确性与探测系统及分析物质的特性有关。针对土壤这个复杂的研究对象，其物理化学特性(粒径、土壤种类、土壤湿度等)多变，将影响LIBS技术对土壤重金属污染物的测量分析。本文通过配置六种不同湿度的土壤样品，研究了土壤湿度对激光等离子体信号的稳定性、等离子体温度及电子密度的影响。

1 实验装置

实验系统原理框图如图1所示，采用1 064 nm波长的Nd：YAG激光器为光源，单脉冲能量50 mJ，脉冲宽度6 ns，激光束经焦距为100 mm透镜聚焦后作用在土壤样品表面，产生的激光等离子体光谱信号经焦距为50 mm的石英透镜耦合至光纤；传输至光谱仪完成光谱的分光与探测，其中，光谱仪(Mechell 5000型，英国Andor公司)测量波长范围200～930 nm，分辨率0.1 nm，探测器为ICCD(iStar型，英国Andor公司)，像素1 024×1 024。样品置于旋转5 r·min^{-1}工作台上，以保证样品测量均匀性。实验参数为延迟时间$t_d=1.4$ μs，探测器门宽$t_g=2$ μs，累加20个激光脉冲。

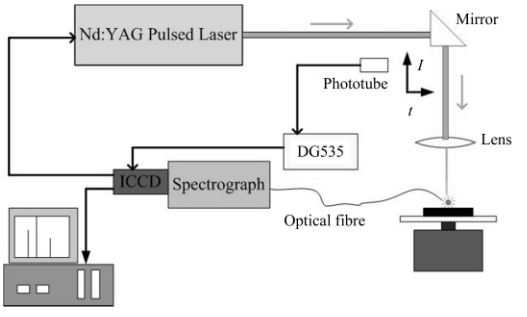

Fig 1 Schematic diagram of experimental setup

收稿日期：2010-03-10，**修订日期**：2010-06-25

基金项目：国家自然科学基金项目(60908018)，中国科学院知识知识创新工程重大项目(kzcx1-yw-06-01)，安徽省科技计划项目(083H3b1581)与所长基金课题(073H371141)资助

作者简介：鲁翠萍，女，1983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：cplu@aiofm.ac.cn

*通讯联系人 e-mail：wqliu@aiofm.ac.cn

实验中的土壤样品来自合肥西郊董铺岛，经过杂质去除、自然风干、研磨，并用电子天平称其质量；将配制已知浓度的硝酸铅溶液分别加入样品中充分搅拌，通过控制烘干时间得到不同湿度的土壤样品、经研磨后由压片机在 10 MPa 压强下压制成形，样品为圆饼型(直径：30 mm，厚度：3 mm)。

2 实验结果与分析

2.1 光谱测量

实验中记录土壤样品在 240～850 nm 波长范围内的激光等离子体发射光谱，铅元素的原子谱线主要分布在 280～410 nm 之间，主要有 283.305，287.33，357.27，363.96，367.15，368.35，373.99 和 405.78 nm。其中灵敏度较高的谱线是 405.78 nm，且具有较大的谱线发射强度。在选取元素分析线时，应避免土壤基体元素的特征谱线对其的干扰。土壤基体元素主要有 Fe，Ti，Ca，Mg，Si，Al，K 和 Na，其中 Fe，Ti 和 Ca 的谱线较丰富，对测量元素的特征谱线干扰较大。经过对实验数据进行分析，发现铅的(Pb Ⅰ：405.78 nm)特征谱线受其他元素的干扰较小(见表 1)。

Table 1 Spectral line of Pb and interference elements

元素	波长/nm	干扰元素
Pb	283.305 Ⅰ(35 000)	Ti Ⅱ：283.216，Fe Ⅰ：283.244
	287.33 Ⅰ(14 000)	Na Ⅱ：287.295，Cr Ⅱ：287.348，Fe Ⅰ：287.417
	357.27 Ⅰ(35 000)	Ni Ⅰ：357.187，Fe Ⅰ：357.2，357.339，357.383，Cr Ⅰ：357.364，357.3404，Ti Ⅱ：357.374
	363.96 Ⅰ(50 000)	Fe Ⅰ：363.83/364.039，Cr Ⅰ：364.039/364.147，Ti Ⅱ：364.133
	367.15 Ⅰ(20 000)	Ni Ⅰ：367.043，Ti Ⅰ：367.167
	368.35 Ⅰ(70 000)	Ag Ⅱ：368.246/368.334，Fe Ⅰ：368.305/368.411，Ca Ⅱ：368.37，Cr Ⅰ：368.555，Ti Ⅱ：368.52(干扰较大)
	373.99 Ⅰ(25 000)	Fe Ⅰ：373.831，Ti：373.89/374.106(Ⅰ)/374.164(Ⅱ)
	405.78 Ⅰ(95 000)	Mg Ⅰ：405.75，Ti Ⅰ：405.762/405.814/405.925

实验所测到的光谱谱线如图 2 所示，图中铅的(Pb：405.78 nm)特征谱线可以与其邻近的铁的特征谱线清晰的分辨开，即其受其他元素谱线的干扰较小，这说明实验中选取的分析线是合适的。

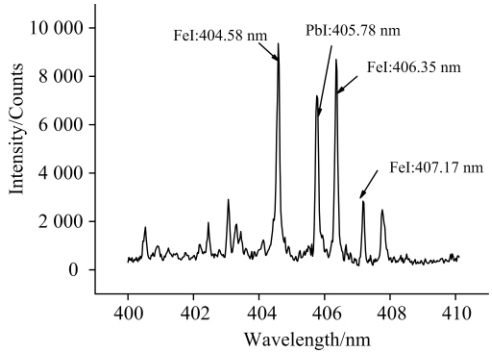

Fig. 2 Plasma emission spectrum of soil within the wavelength range of 400 to 410 nm

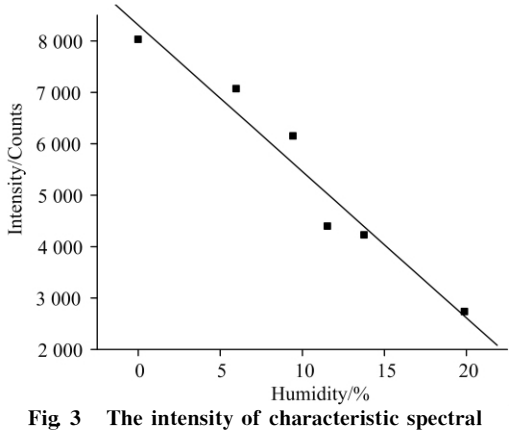

Fig. 3 The intensity of characteristic spectral line of Pb versus the soil humidity

2.2 特性分析

铅的(Pb：405.78 nm)特征谱线强度随湿度的变化如图 3 所示，可以看出随着湿度的增大，谱线强度不断减小，这是因为水分改变了土壤样品的热扩散特性。当激光作用在样品上，水吸收一部分激光能量，随后水被激光脉冲汽化，从而带走一部分激光能量，导致激光与样品作用的能量减小，所以铅的谱线强度随湿度的增大而减小。根据实验数据分析谱线强度的相对标准偏差及信噪比随湿度的变化情况如图 4 和图 5 所示。

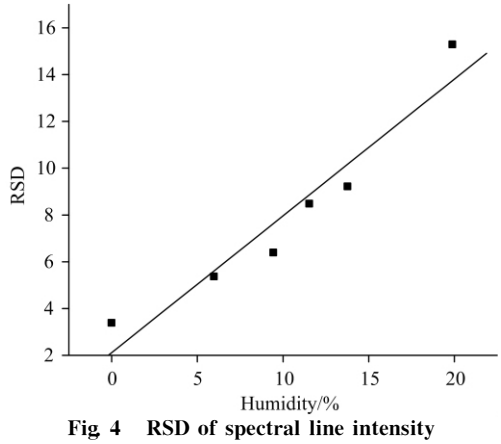

Fig. 4 RSD of spectral line intensity at different humidity

随着土壤湿度的增大，谱线强度的相对标准偏差呈线性增加(图 4)，即随着湿度的增大，信号的起伏变大。这主要是因为随着湿度的增大，每个激光脉冲作用后，样品中的水分都会变化(即样品均匀性遭到破坏)，从而使得激光每次所激

发的谱线强度有较大的起伏。实验中可以接受的 RSD 在 3%～5%之间，从图中看出，当土壤的湿度小于 5%时，可以满足此要求。

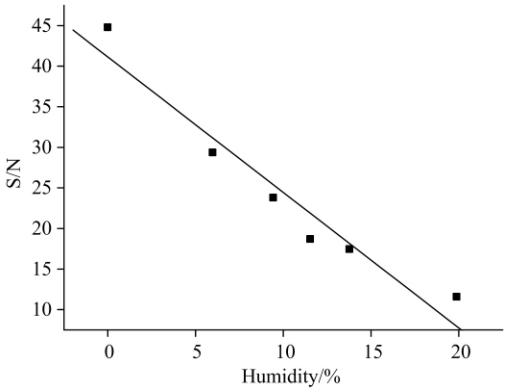

Fig. 5　SNR of spectral at different humidity

由图 5 可知，谱线的信噪比随土壤湿度增大而线性减小。图 3 已给出谱线强度随湿度变化的关系，由于谱线强度的递减速度大于背景信号，从而导致谱线的信噪比也呈递减特性。在进行弱信号探测的时候，希望获得信噪比尽可能大的信号，从而综合以上分析，实验中土壤湿度应小于 5%。

2.3　湿度对等离子体温度及电子密度的影响

根据发射光谱的谱线强度公式

$$I_s^{ji} = FC_s \frac{g_j A_{ji}}{\lambda_{ji} U_s(T)} \mathrm{e}^{-E_j/kT} \tag{1}$$

式中：I，g_i，A_{ji}，λ_{ji}，F，C_s，$U_s(T)$，E_j 和 T 分别表示跃迁谱线的强度，上能级的简并因子，爱因斯坦自辐射系数，波长，实验常数、待测元素的浓度、配分函数、谱线的上能级能量、等离子体温度。将式(1)的两边分别取自然对数，得到

$$\ln \frac{I_s^{ji} \lambda_{ji}}{g_j A_{ji}} = -\frac{E_j}{kT} + \ln \frac{FC_s}{U_s(T)} \tag{2}$$

选取 400～440 nm 波长范围内铁的 404.58，426.05，438.35 和 432.58 nm 四条特征谱线，每条谱线的 g_j，A_{ji} 和 E_j 从 NIST 网站查到[10]。利用玻尔兹曼图，测定等离子体温度(如图 6)。由图可看出等离子体温度随湿度的增大而减小，从 11 800 K 减小到 7 800 K。

在等离子体发射光谱中，原子谱线的 Stark 展宽主要是邻近带电粒子场对原子作用的结果，因此谱线的 Stark 展宽是电子密度的函数。当忽略离子展宽作用时，电子密度的计算公式如下[11]

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega n_e / 10^{16} \tag{3}$$

式中：ω(nm)是电子碰撞半宽度[12]，$\Delta\lambda_{1/2}$是测量谱线的线宽(FWHM)。

图 7 为电子密度随湿度的变化关系，可以看出电子密度从 3.3×10^6 cm^{-3}(干土壤)变化到 2.8×10^6 cm^{-3}(湿度为 20%)。这说明水分比铅元素难离子化，并且随着水分的增加，激光与土壤样品相互作用的区域减小。

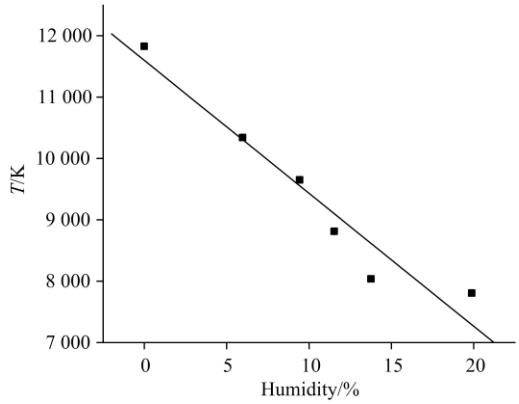

Fig. 6　Plasma temperature at different humidity

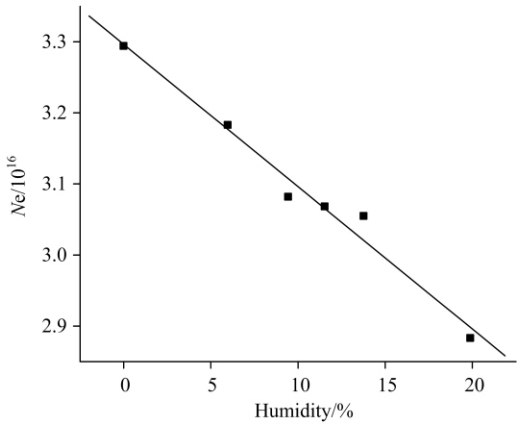

Fig. 7　Electron density at different humidity

3　结　论

利用激光诱导击穿光谱方法通过测量不同湿度土壤样品的激光等离子体发射光谱，分析了土壤湿度对激光等离子体特性的影响。结论如下：(1)湿度影响样品的密度和热扩散系数，从而影响样品击穿所需要的能量密度。当湿度小时，样品导热性差，热扩散慢，水分带走的激光能量少，从而谱线的强度随着湿度的增加而减小。同时，信号的稳定性及信噪比都随着湿度的增加而变差。(2)随着土壤湿度的增大，激光等离子体温度降低，电子密度减小。综合考虑谱线的强度、信噪比及 RSD、等离子体温度和电子密度与湿度的关系，土壤湿度最好小于 5%。应用激光诱导击穿光谱进行土壤重金属污染检测时，为了减小湿度对测量结果的影响，可以通过建立相关模型进行湿度的补偿修正。

参 考 文 献

[1] ZHANG Xiao-ping, CHEN Jin-zhong, GUO Qing-lin, et al(**张晓萍, 陈金忠, 郭庆林, 等**). Spectroscopy and Spectral Analysis(**光谱学与光谱分析**), 2008, 28(3): 656.
[2] Rosenwasser S, Asimellis G, Bromley B, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2001, 56: 707.
[3] Anglos D. Appl. Spectrosc., 2001, 55: 186A.
[4] Arca G, Ciucci A, and Palleschi V et al. Appl. Spectrosc., 1997, 51: 1102.
[5] Dudragne L, Adam P, Amouroux J. Appl. Spectrosc., 1998, 52: 1321.
[6] Multari R A, Foster L E, Cremers D A, et al. Appl. Spectrosc., 1996, 50: 1483.
[7] Eppler ! A S, Cremers D A, Hickmott D D, et al. Appl. Spectroscopy, 1996, 50(9): 1175.
[8] Capitelli F, Colao F, Provenzano M R, et al. Geoderma, 2002, 106(1): 45.
[9] Fichet P, Tabarant M, Salle B, et al. Anal. Bioanal. Chem., 2006, 385(2): 338.
[10] NIST Electronic Database. at http://physics.nist.gov//physRefData.
[11] Cremers David A, Radziemski Leon J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(Cambridge University), 2006.
[12] Griem H R. Spectral Line Broadening by Plasmas. New York/London: Academic Press, 1974.

Influence of Humidity on Characteristic of Laser-Induced Soil Plasmas

LU Cui-ping, LIU Wen-qing*, ZHAO Nan-jing, LIU Li-tuo, CHEN Dong, ZHANG Yu-jun, LIU Jian-guo
Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Anhui Province Laboratory of Environment Optics Monitoring Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract The soil samples at six different humidities were prepared for studying the influence of soil humidity on laser-induced plasmas. By analyzing the characteristic spectral lines of Pb with the wavelength of 405.78 nm, it was demonstrated that the intensities of spectral line, SNR and RSD are linearly inversely proportional to the soil humidity. Under the approximation of local thermal equilibrium, by analyzing the characteristic spectral lines of Fe within the wavelength range of 400 to 440 nm, the temperature of plasmas was obtained by means of the two-dimensional Boltzmann plane. The experimental results show that the plasma temperature monotonously changes from 11 800 to 7 800 K and the electron density monotonously changes from 3.3×10^{6} cm^{-3} to 2.8×10^{6} cm^{-3}, when the humidity increases from 0 to 20%.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Laser induced plasma; Soil humidity; Plasma temperature; Electron density

(Received Mar. 10, 2010; accepted Jun. 25, 2010)

* Corresponding author