

## 空气及水汽的激光诱导击穿光谱特性实验研究

丁慧林, 高立新, 郑海洋, 王颖萍, 黄腾, 丁蕾, 张为俊, 方黎

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 环境光谱学实验室, 安徽合肥 230031

**摘要** 以大气颗粒物测量为目标, 实验研究了作为背景的空气分子的激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectrometry, LIBS), 以 NIST 原子发射谱线数据库为参考, 对其中的 O, N, H 等主要元素的特征谱线进行了标识。研究了 CCD 光谱仪实验参数对空气等离子体发射谱线的影响, 得出积分延时大于  $7 \mu\text{s}$  时可以较好地减小空气分子所产生的干扰谱线, 积分时间宽度大于仪器最小值(1.1 ms)时对谱线信号强度影响较小等结论。还研究了水汽的激光诱导击穿光谱, 分析了 O, N, H 等元素的发射谱线信号强度的变化, 发现 H 的发射谱线信号强度与水汽含量之间具有很好的线性关系。这些结果对于在大气环境条件下, 对大气颗粒物的识别具有重要的指导意义。

**关键词** 激光诱导击穿光谱(LIBS); 大气颗粒物; 延时; 积分时间宽度; 相对湿度

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)01-0001-05

### 引言

当前, 环境的污染和人类的健康是全球共同关注的重大问题, 而大气中存在的各种气溶胶粒子(大气颗粒物)在对环境污染和人类健康的影响中占有重要地位。大气颗粒物本身是一个具有多样性并且经常波动的系统, 其粒径分布、浓度分布和化学组分等, 都是不稳定的, 这就需要发展连续、快速以及在线分析检测技术, 这些对当前的监测仪器和分析技术是极大的挑战。LIBS 技术可以测量物质的元素组成, 在大气颗粒物的分析检测领域具有极大的应用潜力<sup>[1]</sup>。本文主要研究 LIBS 技术运用于大气颗粒物测量时涉及的周边空气光谱相关问题。LIBS 是一种等离子体发射光谱分析技术, 其工作原理是利用聚焦的强脉冲激光束作用于固体、液体、气体或气溶胶粒子, 使样品瞬时局部气化, 产生达上万度的高温等离子体, 各种物质都被分解成基本元素, 其中处于激发态的金属原子或离子会发射出较强并有特征波长的谱线, 这些特征谱线的强度与该原子对应的元素在样品中的含量密切相关, 因而可用于样品中所含元素的种类识别及含量测量。作为一种样品准备过程简单(或无样品准备)、设备便于携带运输、可以实现在线分析, 以及具有定量测量能力的原子发射光谱技术, 已被广泛应用于对固体、液体、气体以及气溶胶粒子的定性和定量分析<sup>[2-7]</sup>。

在 LIBS 技术中, 激光束与目标物质的相互作用过程非

常复杂, 不仅取决于激光烧蚀等离子体的温度、形状、尺寸、发射光谱特性, 还与激光作用区周边的大气环境、气体组成和压力有很大关系。

关于周边环境对 LIBS 的影响已有很多的研究, 如 Nordstrom<sup>[8]</sup>使用 CO<sub>2</sub> 激光器研究了大气激光诱导击穿光谱中的 N, O 元素在 350~900 nm 波段范围内的光谱特征, 考察了激光脉冲能量的变化对谱线特征的影响, 并与 NIST 原子发射谱线数据库进行了比较。Milan 等<sup>[9]</sup>尝试使用“门 CCD”的时间和空间分辨消除环境空气中的 C, O, N 等在异丁烯酸甲脂的 LIBS 测量过程中造成的干涉效应, 并对结果进行了评价。Scaffidi<sup>[10]</sup>等在双脉冲 LIBS 的条件下研究了空气的激光诱导击穿等离子体(LIP)形成时, 局部范围内大气压力和浓度的减少造成 N, O 发射谱线的减弱与燃烧基团原子发射谱线的增强之间的关系。Gleason<sup>[11]</sup>系统地研究了 O<sub>2</sub> 或含 O 基团的存在对 LIBS 探测汞的影响。彭湘等<sup>[12]</sup>系统地研究了环境气体的性质和压力对 LIBS 信号的影响。这些研究大都出于对信噪比的考虑, 侧重于研究周边环境气体的种类、压力等条件对测量对象信号的增强或猝灭作用。

LIBS 技术在大气环境条件下的光谱学应用有很多实际的优点, 如设备简单、灵活的样品处理, 易维护而导致的低耗费, 而这些优点都是自动测量, 特别是在线分析所要求的, 更适合外场及移动式检测。然而, 与真空或缓冲气体条件下的应用相比, LIBS 在大气环境条件下的应用也存在一些缺点和受到一些限制, 例如在大气环境下, 大量的空气分

收稿日期: 2008-11-29, 修订日期: 2009-03-02

基金项目: 国防科技工业局, 中国科学院创新基础基金项目和国家自然科学基金项目(20677056)资助

作者简介: 丁慧林, 女, 1985 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生 e-mail: dhlaza@mail.ustc.edu.cn

子谱线及等离子体背景都降低了目标信号的探测效率。因此,考察大气环境条件下空气的 LIBS 特性,确定这些 LIBS 发射谱线的来源和特征就是很有必要的。

本文为了实现在线测量与种类识别大气颗粒物的目的,研究了实际环境大气(近大气压)的 LIBS 谱特征,优化最佳的测量参数,如 CCD 光谱仪的积分延时等,考察测量参数对等离子体发射谱线的影响,并研究了不同湿度条件下大气分子的 LIBS 谱,获得了 N, O, H 等发射谱线信号的相对变化。研究结果作为颗粒物种类的在线识别的基础,对生物气溶胶、化学制剂等的识别具有重要意义。

## 1 实验装置

实验装置如图 1 所示,用于产生等离子体的光源是一个脉冲 Nd:YAG 调 Q 激光器(美国 Newwave 公司,型号 Tempest 20)。实验选用波长为 532 nm,脉冲宽度范围为 3~5 ns,最大单脉冲能量约为 70 mJ,工作的最大重复频率为 20 Hz。从激光器出射的脉冲激光束经过一个直径为 25 mm、焦距为 90 mm 的平凸透镜聚焦到样品池内与样品相互作用产生等离子体,焦斑处的光功率约为  $10^{10}$  W·cm<sup>-2</sup>。在与入射光束垂直的方向上,一口径为 40 mm,焦距为 20 mm 的球面反射镜收集等离子体的发射光谱信号,经过一对中间插有 532 nm 陷波片的双凸透镜(直径为 25 mm,焦距为 31 mm)进行传输,再通过光纤准直透镜(口径 6 mm,焦距 8.7 mm)耦合到一双岔光纤(每股的直径为 400 μm,NA=0.22)中,由两股光纤耦合进入双通道 CCD 光谱仪(10 μm 宽狭缝入口, AvaSpec-2048, 荷兰 Avantes 公司)中。光谱仪的全波段范围是 194~966 nm,由两个光栅(S1 和 S2)构成,光栅 S1 对应的波长范围是 194~465 nm,分辨率为 0.13 nm,光栅 S2 对应的波长范围是 438~966 nm,分辨率为 0.26 nm。两个光谱仪均与计算机相连,通过自行开发的计算机软件进行数据采集和存储,并控制系统工作参数,如信号采集的积分时间宽度和延时等。

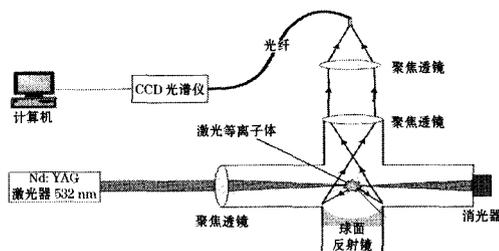


Fig. 1 Schematic top view of experimental setup for LIBS

样品池采用主动采样方式,即由采样泵从进管道式接口吸入含有颗粒物的环境大气,并保持一定流量( $\sim 3$  L·min<sup>-1</sup>)和样品池压力( $\sim 9.6 \times 10^4$  Pa)。激光作用区距管道喷口约 15 mm,空气分子呈弱束流状态,每个激光脉冲都作用在新鲜的空气分子上。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 空气分子 LIBS 的谱线标识

图 2 给出了空气的 LIBS 谱图。在实验过程中,激光单脉冲能量为 70 mJ,积分延时为 2 μs,积分时间宽度为 1.1 ms,图 2 是采集 2 000 个激光脉冲数的平均谱图。光谱中包含了清晰的原子发射谱线和连续的背景谱线。连续背景谱线形成于等离子体产生的初始阶段,连续背景谱线的衰减速率比原子发射谱线快,到等离子体中、后阶段,连续背景谱线很弱,而原子发射谱线则则很强。因此选择合适的积分延时,可以避免连续背景辐射,提高目标信号的分辨率与信噪比。图 2(a)为光栅 S1 所采集的空气分子从紫外到可见光波段的 LIBS 谱图,从中可以观测到 C, O 的原子谱线及一些分子谱带图;图 2(b)是光栅 S2 采集的空气分子的从可见到近红外光波段的 LIBS 谱图,包含了 O, N, H 等诸多原子的发射谱线。其中 N 和 O 元素的谱线主要来源是空气中的 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 分子与激光作用产生等离子体的结果。如图 2(b)中位于 656.14, 746.69 和 777.23 nm 处的谱线,分别对应于 H 原子的  $2p \rightarrow 3d$ , N 原子的  $2s^2 2p^2 (^3P) 3s \rightarrow 2s^2 2p^2 (^3P) 3p$  和 O 原子的  $2s^2 2p^3 (^4S^o) 3s \rightarrow 2s^2 2p^3 (^4S^o) 4p$  跃迁。

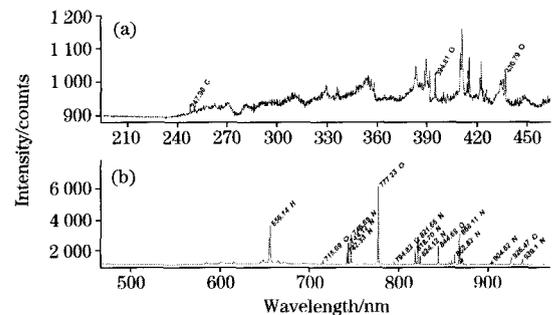


Fig. 2 Typical LIBS of air molecules ranging from 194 to 966 nm

本文参照了一些参考文献<sup>[13-15]</sup>中的结果,对实验观测到的空气激光诱导击穿光谱中原子发射谱线进行了标识并与 NIST Atomic Spectra Database Lines Data 中的标准谱线波长进行了比较,结果列于表 1 中。本实验条件下所观察到的空气分子的 LIBS 谱线都有明确的归属,实验波长的偏差来源于光谱仪 AvaSpec-2048 的波长标定,以及相对较低的波长分辨率。

### 2.2 积分延时和积分时间对空气 LIBS 信号的影响

本文的研究目标是测量和识别大气颗粒物。对空气分子 LIBS 的研究目的是细致考察其光谱特性,作为目标识别的数据基础。对于实验参数的选择标准是在保证颗粒物信号强度的条件下,尽量减小宽光谱背景及空气分子发射谱线的强度,以提高目标光谱的测量灵敏度和可识别性。

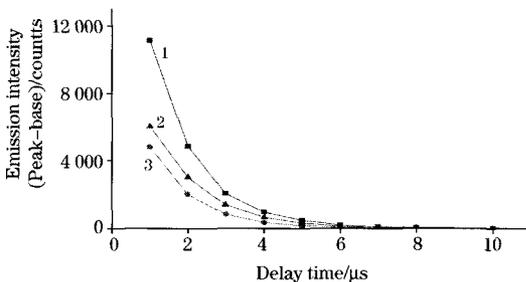
通过对含有颗粒物(如 CaCl<sub>2</sub>)的空气样品多次测量,选定主要实验参数 CCD 的积分延时和积分时间的最终结果,这些参数适合本实验装置以及测量大气颗粒物的目的。本文主要考察这些参数对空气 LIBS 谱信号的影响,对最佳参数

的选择有参考价值。

**Table 1 Peak identification of species observed in LIBS system and in NIST database**

元素	实验观测 谱线波长 /nm	NIST database 谱线波长 /nm	元素	实验观测 谱线波长 /nm	NIST database 谱线波长 /nm
C (I)	247.98	247.856	N (I)	818.70	818.801
O (I)	394.81	394.73	N (I)	821.66	821.634
O (I)	436.79	436.825	N (I)	824.12	824.239
H (I)	656.14	656.285	O (I)	844.68	844.676
O (I)	715.69	715.67	N (I)	859.46	859.4
N (I)	742.33	742.364	N (I)	862.83	862.924
N (I)	744.12	744.23	N (I)	868.11	868.34
N (I)	746.69	746.831	N (I)	904.62	904.989
O (I)	777.23	777.194	O (I)	926.47	926.601
O (I)	794.83	795.08	N (I)	939.1	939.279

图 3 给出了不同延时下 O I (777.23 nm), N I (746.69 nm) 和 H I (656.14 nm) 三条谱线信号强度的变化。三条谱线分别是 O, N, H 元素的主峰。实验过程中, 固定积分时间为 1.1 ms, 激光单脉冲能量为 70 mJ, 改变积分延时采集空气的 LIBS 谱图。可以看出, 随着延时的增大, 空气分子的谱线信号强度都随之衰减, 当延时达到 7 μs 时, 基本上可以认为观测不到它们的信号了。因此, 完全可以避开空气背景谱线的干扰, 实现 LIBS 系统对有用的粒子谱线进行监测与分析。在后续的粒子监测实验中, 为了削弱或避开空气背景谱线带来的干扰, 提高粒子信号的探测效率, 实验时将积分延时定在 2 μs。



**Fig. 3 Spectral emission intensity of O I (777.23 nm), N I (746.69 nm) and H I (656.14 nm) at different delay time**

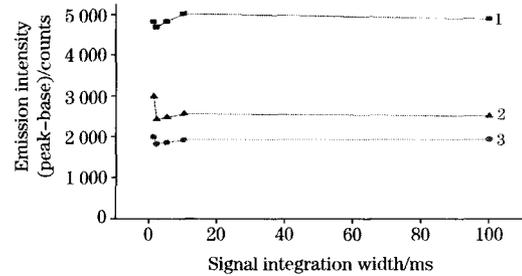
1: O (I); 2: H (I); 3: N (I)

图 4 给出了 O, N, H 元素的主峰谱线强度在不同积分时间宽度下的变化。由于光谱仪的硬件限制, 实验过程中能选取的最小积分时间宽度是 1.1 ms。可以看出, 从 1.1 ms 到 100 ms 的积分时间范围内, 空气分子的谱线强度的变化不是很大, 只有较小的浮动, 这可能是由于激光脉冲能量的浮动引起的。因此, 实验中的最小积分延时宽度已经足够宽了, 在其他的实验中也可以选定积分时间宽度为 1.1 ms。

**2.3 空气的 LIBS 光谱特征**

在用于物质浓度或含量的测量时, 相对于常规的技术而

言, LIBS 的信号强度具有较大的变化。即使在稳定条件下测量含量固定的气体, 信号也会呈现较宽的强度分布, 这个弱点使得 LIBS 在定量测量方面的应用受到限制, 通常采用平均强度信号对应物质浓度, 也因此发展了一些统计意义上的数据处理方法, 如利用信号的相对标准偏差表征物质的浓度<sup>[16]</sup>。



**Fig. 4 Spectral emission line intensity of O I (777.23 nm), N I (746.69 nm) and H I (656.14 nm) for different signal integration time**

1: O (I); 2: H (I); 3: N (I)

对某次实验获得的 2 499 幅空气的 LIBS 光谱进行了统计分析, 分别选择最强的 O I (777.23 nm), N I (746.69 nm) 和 H I (656.14 nm) 发射峰的计数(counts)进行考察, 得到统计结果如表 2 所示。

**Table 2 Statistic data of spectral line intensity of O I, N I and H I in air**

	全距	极小值	极大值	均值	标准差 STD	相对标准差 RSD/%
O I	19 023	813	19 835	10 542	3 217	31
N I	6 973	337	7 310	3 814	1 180	31
H I	11 333	—	11 852	5 975	1 874	31

从表 2 中的数据可以看到, 信号强度具有较大的标准偏差, 说明单次测量的信号强度有较大的波动性, 难以对应物质的浓度或含量。同时, 注意到 3 种元素的相对标准偏差(RSD)值相同, 这是由于 3 种元素在空气中的含量基本恒定, 即 LIBS 的来源稳定, 也正是它们浓度相关性在 LIBS 测量数值上的体现。

对这 3 种元素 LIBS 强度进行了相关性分析, 它们之间的相关系数均超过 0.995, 这个值可以作为纯空气 LIBS 的标志, 或者说, 当 3 种元素的相关性降低时, 就意味着可能探测到了新的物质种类。这对于物质浓度的测量具有重要意义, 也构成了大气压条件下 LIBS 进行物质种类识别的基础。

**2.4 水汽的 LIBS 光谱特征和识别**

大气是混合物, 它的成分是很复杂的。N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 以及稀有气体是大气中的恒定成分, CO<sub>2</sub> 和水蒸气是大气中的可变成分。水蒸气是大气中一种很特殊的成分, 它的含量会随着环境的改变而变化, 通常用湿度或者相对湿度来表示大气中水汽的含量, 相对湿度为 100% 时的空气是饱和的空气, 在常温 25 °C 下, 饱和蒸汽压为 3.169 0 kPa, 相对湿度为 50% 时

的水蒸气压是饱和蒸汽压的一半。本文研究了不同湿度下的激光诱导击穿光谱(LIBS), 获得 O, N, H 等发射谱线信号的相对关系的变化, 实现了水汽的 LIBS 光谱识别。实验过程中, 以经过粒子过滤器的空气为载气, 使用自行研制的 COLLISON 型喷雾器产生蒸馏水(无杂质粒子)样品, 通过调节载气流量和样品流量改变大气中的水汽含量, 即相对湿度, 由湿度仪监测(台湾, CENTER310)。实验中, 激光单脉冲能量为 70 mJ, 积分延时为 2  $\mu$ s, 积分时间宽度为 1.1 ms, 每个湿度下采集 2 000 个光谱数据。

图 5 给出了不同湿度下大气 LIBS 谱中 O, N 和 H 的发射谱线信号强度的变化。可以看出, H 的谱线强度随着相对湿度的增大而显著增强, 体现出很好的线性关系。而 O 和 N 的谱线强度则相对稳定, 并不随相对湿度的变化发生明显变化。原因在于, 大气中的 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 分别占 21% 和 78%, 是占大气绝大部分的恒定成分, O 和 N 的来源相对稳定, 水汽含量的变化对 N 和 O 谱线信号的影响并不显著。

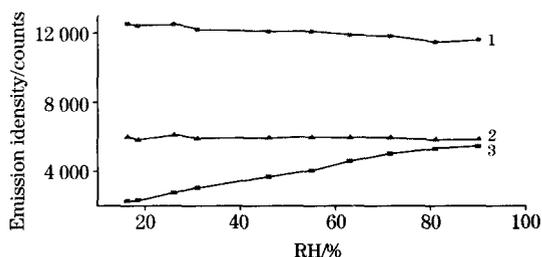


Fig. 5 Spectral emission line intensity of O I (777.23 nm), N I (746.69 nm) and H I (656.14 nm) with relative humidity variation

1: O; 2: N; 3: H

图 6 给出了 H 的谱线信号强度与水汽含量(即相对湿度)之间的线性关系, 线性度达到 99.5%, 此线性关系很好地体现了水汽含量的变化, 同时也可以作为 LIBS 技术对水汽进行识别的一个特征参数。

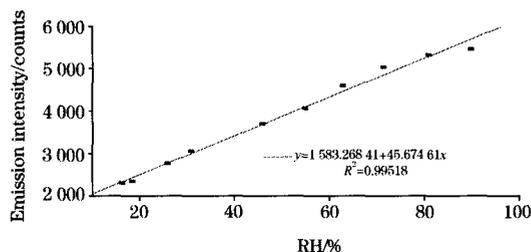


Fig. 6 Measured emission intensity for H 656.14 nm as a function of the relative humidity, Each data point corresponds to a specific relative humidity

### 3 小 结

本文对空气分子的激光诱导等离子体击穿光谱的主要特征谱线进行了标识, 考察了实验参数积分延时和积分时间宽度对空气分子的 LIBS 谱线的影响, 延时对信号强度影响较大, 当延时大于 7  $\mu$ s 时可以避开空气分子所产生的干扰谱线, 而当积分时间宽度大于或等于 1.1 ms 的情况下对谱线信号强度影响较小, 并研究了不同湿度条件下的大气分子 LIBS 谱线, 分析了 O, N 和 H 等元素的发射谱线信号强度的变化, 发现 H 的发射谱线信号强度与反映水汽含量变化的相对湿度之间具有很好的线性关系, 实现了 LIBS 技术对水汽的识别。这些结果作为颗粒物种类的在线识别的基础, 对大气环境中生物气溶胶、化学制剂等的识别也具有参考价值。

### 参 考 文 献

- [1] Hahn D W, Miziolek A W, Palleschi V. *Appl. Opt.*, 2003, 42(30): 5937.
- [2] Henry C A, Diwakar P K, Hahn D W. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, 62(1): 1390.
- [3] Ikezawa S, Muneaki Wakamatsu, Joanna Pawlat, et al. *IEEE Sensors 2007 Conference*, 407.
- [4] Lithgow G A, Robinson A L, Buckley S G. *Atmos. Environ.*, 2004, 38(20): 3319.
- [5] Dixon P B, Hahn D W. *Anal. Chem.*, 2005, 77(2): 631.
- [6] Hybl J D, G A Lithgow, S G Buckley. *Appl. Spectrosc.*, 2003, 57(10): 1207.
- [7] Carranza J E, Fisher B T, Yoder G D, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, 56(6): 851.
- [8] Nordstrom R J. *Appl. Spectrosc.*, 1995, 49(10): 1490.
- [9] Milan M, Vadillo J M, Laserna J J. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, 12(4): 441.
- [10] Scaffid J, Pearman W, Lawrence M, et al. *Appl. Opt.*, 2004, 43(27): 5243.
- [11] Gleason R L, Hahn D W. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, 56(4): 419.
- [12] PENG Xiang, YANG Rui, CHEN Cui-wei, et al(彭湘, 杨锐, 陈翠薇, 等). *Journal of Anhui Normal University(Natural Science)* (安徽师范大学学报·自然科学版), 2004, 27(4): 406.
- [13] Baudelet M, Boueri M, Yu J, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, 62(12): 1329.
- [14] Samuels A C, DeLucia F C, Jr McNesby K L, et al. *Appl. Opt.*, 2003, 42(30): 6205.
- [15] Harmon R S, De Lucia F C, Miziolek A W, et al. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, 2005, 5: 21(part 1).
- [16] Mermet J M, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, 63(2): 166.

## Experimental Investigation of Atmosphere and Water Vapor with Laser Induced Breakdown Spectroscopy

DING Hui-lin, GAO Li-xin, ZHENG Hai-yang, WANG Ying-ping, HUANG Teng, DING Lei, ZHANG Wei-jun, FANG Li  
Lab of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei  
230031, China

**Abstract** The present article investigated the laser induced breakdown spectra of atmosphere molecules as background spectrum for the measurement of airborne particles. The authors detailedly analyzed the spectral lines of oxygen, nitrogen and hydrogen in the laser induced breakdown spectra of atmosphere molecules corresponding to the National Institute of Standards and Technology atomic spectroscopy database line data. In addition, the authors studied the intensity of emitted spectral lines induced by laser breakdown process at different time delays and signal integration width. As a result, the authors obtained the conclusion that the intensity of signal depends on variations of delay time strongly, and with a delay time more than  $7 \mu\text{s}$  the interference resulting from the presence of atmosphere molecule can be reduced effectively in the application of laser induced breakdown spectroscopy. Also, the variations in signal integration width have few effects while it is longer than the instrument minimum of 1.1 ms. Besides, this paper investigated the relative intensities of spectral lines of oxygen, nitrogen and hydrogen in the condition of different contents of water vapor in atmosphere, and the authors observed that the intensities of atomic emission line of hydrogen have a linear trend varying with the moisture in atmosphere. These results can be useful for the further application of laser induced breakdown spectroscopy in detecting and monitoring of airborne particles in the air.

**Keywords** Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); Airborne particles; Delay time; Signal integration width; Relative humidity (RH)

(Received Nov. 29, 2008; accepted Mar. 2, 2009)