

激光能量及重复频率对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 利用波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器作光源, 以高分辨率、宽光谱段的中阶梯光栅光谱仪和增强型电荷耦合器件 (ICCD) 作为谱线分离与探测器件, 测量并分析了激光能量及重复频率对土壤中铅元素激光诱导击穿光谱特性的影响。实验结果表明, 随着激光脉冲能量 (在 25~105 mJ 范围内) 增加, 谱线强度呈线性增加, 随后谱线强度随脉冲能量 (105~165 mJ) 的变化呈非线性关系。信背比随激光能量的增加而增大, 但激光能量超过 60 mJ 后基本上不变。激光重复频率为 1 Hz 时, 谱线强度最大, 而谱线强度的相对标准偏差则在重复频率为 7 Hz 时最小。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 激光能量; 重复频率

中图分类号 TN249; O433.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.0215002

Influence of Laser Energy and Repetition Rate on Characteristic of Laser-Induced Soil Plasmas

Lu Cuiping Liu Wenqing Zhao Nanjing Liu Lituo Chen Dong
Zhang Yujun Liu Jianguo

(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, Anhui 230031, China)

Abstract The influence of the pulse energy and the pulse repetition frequency are measured. The Nd:YAG pulse laser which wavelength is 1064 nm is used as the excitation source. The characteristics of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) of metal element Pb in soil are analyzed. The high resolved and the wide spectral echelle spectrograph and intensity charged coupled device (ICCD) are used as the spectral line separation and detector. The experimental results showed that the spectral line intensity increases linearly with the laser energy from 25 to 105 mJ and increases nonlinearly with laser energy from 105 to 165 mJ. The signal to background ratio increases with the pulse laser energy until the laser energy is over 60 mJ, then the signal to background ratio is saturated and unchanged with increment of the pulse energy. In the experiment the maximum of spectral intensity is obtained at the repetition rate of 1 Hz. The minimum relative standard deviation is at 7 Hz.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; laser energy; repetition rate

OCIS codes 140.3440; 300.0300; 350.5400; 020.0020

1 引言

1962 年, Brech 在第十届国际光谱学会议中提出以激光为激发光源诱导产生等离子体的光谱学方

法, 这也是激光诱导击穿光谱技术 (LIBS) 的前身。近些年来, 随着激光技术和光谱仪器的发展, LIBS 技术已经成为痕量元素检测的一种新方法。它是利

收稿日期: 2010-08-10; 收到修改稿日期: 2010-09-07

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

作者简介: 鲁翠萍 (1983—), 女, 博士研究生, 主要从事激光诱导击穿光谱技术在土壤重金属污染中的应用方面的研究。

E-mail: eplu@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘文清 (1954—), 男, 博士, 研究员, 主要从事环境光学特性、有害痕量气体光学与光谱学监测方法和新型环境监测技术等方面的研究。E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn (通信联系人)

用高能脉冲激光聚焦到样品上,使样品在瞬间气化成高温(1×10^4 K~ 2×10^4 K)、高密度的激光等离子体。等离子体中包括原子、离子和一些分子,它们会发射其特征波长的光谱,谱线的波长和强度分别反映了样品中的元素组成及其含量。该技术无需样品采集和制备,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^[2-6]、艺术品鉴定^[7]和等离子体诊断等领域,在水污染^[8,9]、气体痕量元素分析^[10]和土壤污染^[11-14]等方面也相继开展了研究工作。

由于影响激光诱导击穿光谱因素较多,如激光特性、延迟时间、样品特性^[15]和环境气体等,因此需要优化实验参数来提高激光诱导击穿光谱的分析能力。本文将以土壤中铅元素的特征分析为例,用Nd:YAG脉冲激光器作光源,并以高分辨率、宽光谱范围中阶梯光栅光谱仪和增强型电荷耦合器件(ICCD)作为谱线分离与探测器件,研究激光器能量和重复频率对铅元素等离子体特性的影响。

2 实验装置与样品制备

实验系统原理框图如图1所示。采用1064 nm波长的Nd:YAG激光器为光源,脉冲宽度为6 ns,脉冲能量输出与激光重复频率根据实验需求可方便调节。激光束经焦距为100 mm的透镜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,然后由光纤传输至光谱仪完成光谱的分光与信号探测。光谱仪(Mechell 5000型,英国Andor公司生产)工作波长范围为200~850 nm,分辨率为0.1 nm,探测器为ICCD(iStar型,英国Andor公司生产),像素为1024 pixel × 1024 pixel。样品置于旋转速度为

5 r/min的工作台上,从而实现样品测量的均匀性。

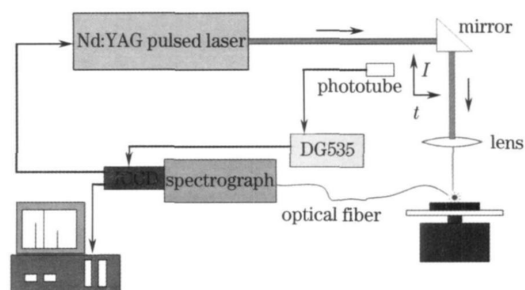


图1 实验系统原理框图

Fig.1 Diagram of experimental system

实验中的土壤样品来自合肥西郊的董铺岛,经过杂质去除、自然风干、研磨,并用电子天平称得其质量,将所配制的硝酸铅溶液加入样品中充分搅拌,经烘干、研磨后由压片机在10 MPa压强下压制成形,样品为圆饼型(直径为30 mm,厚度为3 mm)。

3 实验结果与分析

3.1 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,主要谱线有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位于405.78 nm处,且谱线发射强度最大。土壤中基体元素主要有Fe, Ti, Ca, Mg, Si, Al, K和Na,其中Fe, Ti和Ca谱线较丰富,对测量元素的特征谱线干扰较大,在选取元素分析线时,避免土壤中基体元素的特征谱线的干扰。经过对实验数据的分析,得到Pb的(Pb I: 405.78 nm)特征谱线受其他元素的干扰较小(表1),因此选择Pb的(Pb I: 405.78 nm)特征谱线作为分析线。

表1 Pb的特征发射谱线与干扰较大元素谱线分布

Table 1 Spectral line of Pb and interfere elements

Element	Wavelength / nm	Interfering elements
Pb	283.305(35000)	Ti II: 283.216, Fe I: 283.244
	287.331(14000)	Na II: 287.295, Cr II: 287.348, Fe I: 287.417
	357.271(35000)	Ni I: 357.187, Fe I: 357.2, 357.339, 357.383, Cr I: 357.364, 357.3404, Ti II: 357.374
	363.961(50000)	Fe I: 363.83/364.039, Cr I: 364.039/364.147, Ti II: 364.133
	367.151(20000)	Ni I: 367.043, Ti I: 367.167
	368.35(70000)	Ag II: 368.246/368.334, Fe I: 368.305/368.411, Ca II: 368.37, Cr I: 368.555, Ti II: 368.52
	373.991(25000)	Fe I: 373.831, Ti I: 373.89/374.106(I)/374.164(II)
	405.781(95000)	Mg I: 405.75, Ti I: 405.762/405.814/405.925

图2为土壤样品在280~410 nm波长范围内的激光等离子体发射光谱。由图2可以看出,铅元素

在波长405.78 nm处的特征发射谱线比较清晰,并且受土壤基体元素的特征谱线干扰较小,这说明实

验中所选分析线是合适的。

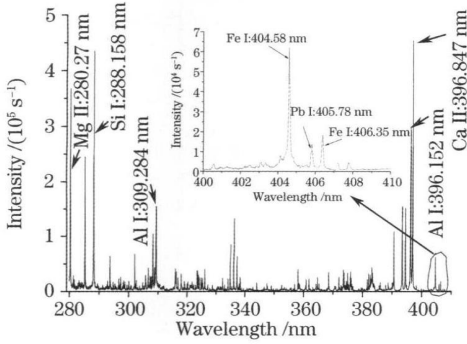


图2 土壤样品在280~410 nm 波长范围内的激光等离子体发射光谱

Fig. 2 Laser plasma emission spectra of soil sample within the wavelength range of 280 to 410 nm

3.2 激光器能量的影响

在实验中,选择延迟时间为1.4 μs,探测器门宽为4 μs,通过累加20个激光脉冲记录一组数据,每个样品测量10次,激光器重复频率为1 Hz。实验中通过调节光路中的衰减器实现激光能量的调整。图3为谱线强度随激光能量的变化关系,实验中激光能量的变化范围为25~165 mJ。之前陆运章等^[5]分析了矿石样品中元素的谱线强度随激光能量的变化关系(激光能量范围为8~24 mJ),其选取的激光能量范围较窄,并没有从机理上进行分析,因此这里所选取的激光能量变化范围增大。激光能量在25~105 mJ范围内,谱线强度随激光能量基本上呈线性关系;随后当激光能量大于105 mJ后,谱线强度随能量的变化呈现非线性关系。造成非线性的原因主要是因为高密度的等离子体对激光能量的吸收(即等离子屏蔽效应),随着激光能量的增加样品的烧蚀量趋向饱和。当用1064 nm 激光器在实验室条件下研究激光等离子体时,这种效应显得特别明显。因为高辐射密度、短脉冲的激光与物质相互作用

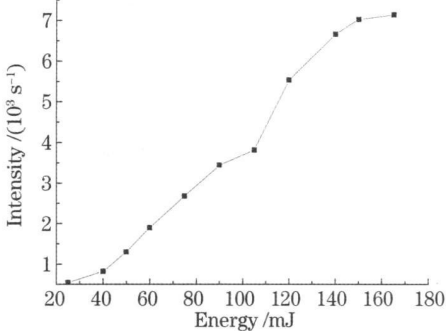


图3 谱线强度随激光能量的变化关系

Fig. 3 Line intensity with the variation of laser energy

用时产生高电子密度的等离子体,而等离子体强烈吸收该波长的激光。

信背比(S/B)随脉冲能量的增加而提高,但当脉冲能量超过60 mJ时,信背比几乎保持不变(图4)。因为随着激光能量的增加,等离子体的温度升高,当温度升高到一定程度时,自吸收效应开始逐渐变强,同时辐射的背景强度、光源噪声也越强,而电路噪声和光路噪声始终不变,光源噪声逐渐变强,在噪声中的比重也逐渐变大,电路噪声和光路噪声在噪声中的比重就变小,所以信背比先上升后几乎保持不变。

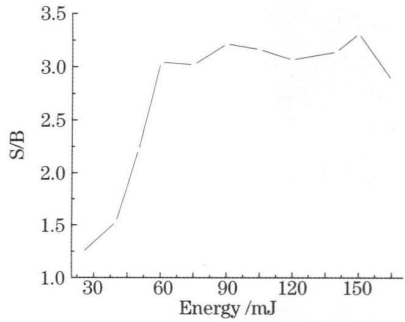


图4 谱线的信背比随激光能量的变化关系

Fig. 4 Signal to background ratio of spectrum with the variation of laser energy

3.3 激光器重复频率的影响

重复频率作为激光脉冲本身的一个特性,对LIBS结果有一定的影响,重复频率范围在0.5~20 Hz之间,激光器能量为50 mJ。由于激光作用在样品表面产生等离子体过程持续几微秒,而激光脉冲之间的间隔为毫秒量级,所以重复频率对结果的影响可以简单地叠加。但由于重复频率对谱线的强度有影响,谱线强度随重复频率的变化关系如图5所示,重复频率为1 Hz时信号强度最强,当重复频率大于1 Hz时,谱线强度随重复频率的增加而减小。Wisbrun等^[16]在调节激光频率的同时也改变了激光器的能量,而本实验是在激光器能量为50 mJ的情况下,连续调节激光器的重复频率。

从图6可以看出,谱线强度的相对标准偏差(RSD)先随频率的增加而减小,在频率为7 Hz时,达到最小值6.5%,随后又随着重复频率的增加而增大。

激光重复频率较高时,等离子体产生速度较快,并在样品表面形成稳定浓度的等离子体。样品表面形成低浓度的等离子体有助于提高信号强度,而当等离子体超过一定浓度时反而降低信号强度,故谱

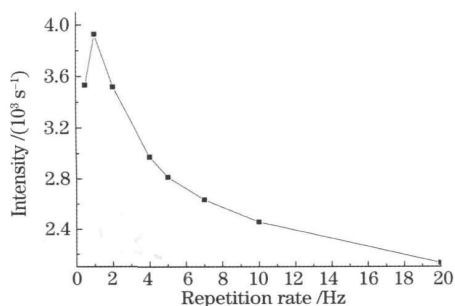


图 5 谱线强度随重复频率的变化关系

Fig. 5 Line intensity with the variation of repetition rate

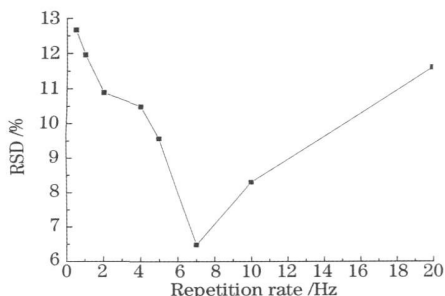


图 6 谱线强度相对标准偏差随重复频率的变化关系

Fig. 6 Relative standard deviation(RSD) of line intensity with the variation of repetition rate

线强度在重复频率为 1 Hz 时达到最大。从图 5 可以看出重复频率为 20 Hz 时, 谱线强度衰减为最大值的一半。当激光器重复频率较高, 形成稳定浓度的等离子体时, 信号的 RSD 会最小, 所以在激光重复频率为 7 Hz 时, RSD 减小到 6.5%。

4 结 论

选取铅(Pb I: 405.78 nm)的特征谱线作为分析线, 通过调节激光器能量和重复频率研究了激光器性能对激光诱导土壤等离子体特性的影响, 得出以下结论: 1) 选取铅(Pb I: 405.78 nm)的特征谱线作为分析线最合适; 2) 谱线强度与激光器能量之间呈线性关系, 但当能量超过 105 mJ 后, 呈现非线性关系; 3) 信号的信背比先随能量呈线性增加, 而能量大于 60 mJ 之后基本上不变; 4) 激光重复频率为 1 Hz 时, 谱线强度最大。综合以上实验结果, 确定激光器参数为: 波长为 1064 nm, 激光器能量为 50 mJ, 重复频率为 1 Hz。

参 考 文 献

1 W. T. Y. Mohamed. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera[J]. *Optics & Laser Technology*, 2007, **40**(1): 30~ 38

2 S. Rosenwasser, G. Asimellis, B. Bromley *et al.*. Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS [J]. *Spectrochim. Acta Part B.*, 2001, **56**(6): 707~ 714

3 Li Jie, Lu Jidong, Lin Zhaoxiang *et al.*. Experimental analysis of spectra of metallic elements in solid samples by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers.*, 2009, **36**(11): 2882~ 2887

李 捷, 陆继东, 林光祥 等. 激光诱导击穿固体样品中金属元素光谱的实验研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(11): 2882~ 2887

4 Wang Jiasheng, Qiao Dongpo, Lu Yunzhang *et al.*. Quantitative analysis of laser induced breakdown spectroscopy in rocks by using intensity normalization method [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 225~ 230

汪家升, 乔东坡, 陆运章 等. 强度归一化法定量分析岩石激光诱导击穿光谱[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 225~ 230

5 Lu Yunzhang, Wang Jiasheng, Li Weilin *et al.*. Quantitative analysis of Si and Mg in ore samples using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2109~ 2114

陆运章, 汪家升, 李威霖 等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析矿石样品中 Si 和 Mg [J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2109~ 2114

6 Yao Shunchun, Lu Jidong, Pan Shenghua *et al.*. Analysis of unburned carbon in coal fly ash by using laser induced breakdown spectroscopy in deep UV [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4): 1114~ 1117

姚顺春, 陆继东, 潘圣华 等. 粉煤灰未燃碳的深紫外激光诱导击穿光谱分析[J]. *中国激光*, 2010, **37**(4): 1114~ 1117

7 Anglos, Demetrios. Laser induced breakdown spectroscopy in art and archaeology [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2001, **55**(6): 186A ~ 205A

8 G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi *et al.*. Trace element analysis in water by the laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**(8): 1102~ 1105

9 Wang Chuanhui, Dai Lin, Zhang Xianyi *et al.*. Investigation on laser induced breakdown spectroscopy of AlCl₃ water solution[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(9): 1190~ 1194

王传辉, 戴 琳, 张先焱 等. AlCl₃ 水溶液的激光诱导击穿光谱研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(9): 1190~ 1194

10 L. Dudragne, P. Adam, J. Amouroux. Time resolved laser induced breakdown spectroscopy: application for qualitative and quantitative detection of fluorine, chlorine, sulfur, and carbon in air [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1998, **52**(10): 1321~ 1327

11 R. A. Multari, L. E. Foster, D. A. Cremers *et al.*. Effect of sampling geometry on elemental emission in laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**(12): 1483~ 1499

12 F. Capitelli, F. Colao, M. R. Provenzano *et al.*. Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Geoderma.*, 2002, **106**(1): 45~ 62

13 P. Fichet, M. Tabarant, B. Salle *et al.*. Comparisons between LIBS and ICP/OES [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **385**(2): 338~ 344

14 Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 577~ 581

许洪光, 管士成, 傅院霞 等. 土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿谱 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 577~ 581

15 Li Ping, Lu Jidong, Xie Chengli *et al.*. Influence of moisture on plasma characters of laser induced pulverized coal [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 828~ 832

李 婷, 陆继东, 谢承利 等. 水分对激光诱导煤粉等离子体特性的影响 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(4): 828~ 832

16 R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner *et al.*. Detector for trace elemental analysis of soil environmental samples by laser plasma spectroscopy [J]. *Anal. Chem.*, 1994, **66**(18): 2964~ 2975