

文章编号:1001-5078(2007)04-0314-04

基于激光诱导离解光谱的物质成分分析技术

亓洪兴, 舒 嵘, 吕 刚, 何志平, 马德敏, 杨 宜
(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘 要:阐述了激光诱导离解光谱分析技术的工作机理。基于 Nd:YAG 激光器和 CCD 器件多通道光栅光谱仪,建立了一套激光诱导离解光谱探测实验装置,针对激光脉冲能量,延迟探测时间,周围气体压强对 LIBS 探测性能的影响开展了相应的实验研究,实验结果证明:在较低脉冲能量下也可以获得原子光谱信号;适当调节延迟探测时间可以获得最佳的探测信噪比,某些样品几乎不辐射出强的背景连续谱,可以省去延迟探测;在 5×10^{-5} Pa 的低压条件下仍然可以获得信噪比较高的原子光谱信号,但信号的强度与大气气压相比明显变小;通过对低压样品室中高纯度样品的探测分析获取标准原子谱线,与未知样品的原子谱线比较以消除系统识别误差,从而准确识别出未知样品中的组成元素。

关键词:激光诱导等离子体;激光诱导离解光谱技术;原子谱线;Nd:YAG 激光器;多通道光栅光谱仪

中图分类号:TH744.1

文献标识码:A

Elemental Analysis Technique Based on Laser Induced Breakdown Spectroscopy

QI Hong-xing, SHU Rong, LÜ Gang, HE Zhi-ping, MA De-min, YANG Yi
(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200083, China)

Abstract: The working principle of the laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is interpreted. A LIBS experimental setup is developed based on Nd:YAG laser and CCD grating spectrometer. Several experiments were carried out to study the effect of laser pulse energy, delay time and pressure. Atomic spectra was obtained using lower pulse energy; The best S/N could be realized by adjusting the delay time; Some samples could be induced to breakdown without strong continuum background; Emission signal with good S/N could be obtained at low pressure (5×10^{-5} Pa), but the signal intensity was lower than at air pressure. The standard atomic spectra could be obtained by carrying out LIBS analysis of pure samples in the sample chamber, and the elemental recognition of unknown samples could be realized by comparing their atomic spectra with the standard spectra, in which the system recognition error was avoided.

Key words: laser-induced plasma; laser-induced breakdown spectroscopy; atomic spectra; Nd:YAG laser; grating spectrometer

1 引 言

早在 20 世纪 60 年代,人们就观察到了激光对物质的诱导离解现象,由此引发了揭示其本质的机理性研究。近年来,随着激光技术和光谱探测技术的发展,基于激光诱导离解光谱的物质化学元素分

基金项目:国家自然科学基金资助项目(60678057)。

作者简介:亓洪兴(1977-),男,中国科学院上海技术物理研究所物理电子学专业博士研究生,研究方向为激光光谱技术。E-mail: qihongxing@mail. edu. cn

收稿日期:2006-08-28;修订日期:2006-10-12

析技术(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)越来越受到人们的重视。与其他的分析技术相比,LIBS只利用极少量(微克量级)的物质进行分析,对样品的破坏性小;具有自清洁能力,几乎不需要样品制备;可以实现有毒、强辐射等恶劣环境下远距离、非接触性探测分析;样品不用转移到实验室,可以进行实时在线分析。几十年来,人们在提高LIBS的分析灵敏度、准确度、精度等方面做了大量卓有成效的工作,逐渐把LIBS推进到了更广、更深的应用领域^[1-5],如环境检测、深空探测、生物医学、公共安全、矿业开采、文物保护,等等。虽然以揭示本质为目的的机理性研究永远不会停止^[6-7],但人们目前已经把一部分精力转移到如何充分发挥LIBS的探测优势为生产、生活服务的方向;国外某些公司(如Princeton Instruments公司和Ocean Optics公司)已经推出了商用化的LIBS仪器。由于各种条件的限制,LIBS在国内的实用化研究进程发展缓慢,与LIBS相关的研究工作大多局限于基础性机理研究。本文首先阐述LIBS的工作机理,然后建立一套具有一定实用性的LIBS实验装置,通过各项实验研究证明其探测能力和实用化。

2 LIBS工作的物理机制

脉冲激光束会聚到物质表面,首先通过“多光子吸收”电离出少量的“诱发”电子,电子在激光电场的加速作用下和其他的原子碰撞,发生雪崩电离,最终形成高温高压等离子体。等离子体形成初期(0~100ns),自由电子、原子和离子的密度可以达到 $10^{17} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$,温度大约为20000K,韧致辐射和复合辐射占主体,表现为强连续背景谱;约300ns后,原子谱线和离子谱线叠加在连续背景谱上开始出现;随着等离子体膨胀和冷却,背景辐射迅速衰减,原子谱线和离子谱线越来越窄,越来越弱,但信号和背景的信号强度比值逐渐得到改善;约10 μs 以后,原子光谱和离子光谱缓慢衰减,来自于单分子的元素谱线出现。

“局部热动力学平衡”条件下,等离子体的特征可以由温度和电子密度完全表述,原子能级的布居数由波尔兹曼(Boltzmann)分布来描述,元素对应谱线的强度可以由式(1)表达:

$$I_{\lambda}^{ki} = N_s A_{ki} \frac{g_k e^{-(E_k/K_B T)}}{U_s(T)} \quad (1)$$

其中, λ 为电子在两个能级 E_k 和 E_i 之间跃迁产生的谱线波长(E_k 和 E_i 分别是第 k 能态和第 i 能态的能量); N_s 为粒子 s (某种元素的中性原子或一价离子)的粒子数密度; A_{ki} 为这条谱线的跃迁几率; g_k 为 k 能级的简并度; K_B 为波尔兹曼常数; T 为等离子体的温度; $U_s(T)$ 是分布函数,可以由式(2)来表达:

$$U_s(T) = \sum_k g_k e^{-(E_k/K_B T)} \quad (2)$$

元素种类与能级跃迁产生的谱线波长 λ 对应,这是LIBS定性分析物质元素组成的基本依据;谱线信号强度与元素的含量(对应粒子数密度 N_s)具有一定的量化关系,这是LIBS定量分析物质元素组成的基本依据。

3 LIBS实验装置和实验分析

3.1 国内LIBS研究现状

随着激光技术和光谱探测技术的新发展,国外LIBS已开始侧重于不同领域的实用性研究,与之形成对照,目前国内还主要侧重于基础性研究,如影响等离子体激发过程的物理因素、等离子体关键参数的演化规律以及相关的理论模型等^[8-10];其实验手段存在共性:利用单色仪分析等离子体光谱,用光电倍增管作时间分辨的探测;特点是光谱分辨率高,能有效避免不同发射谱线之间的干扰;需要波长步进扫描,分析速度慢;适于基础研究,进行实用性的物质元素成分分析不可行。

3.2 LIBS实验装置和方法

高灵敏度长线列多元光电器件与高分辨率光栅结合是LIBS走向实用化的里程碑。这类光谱仪器可以同时探测波长响应范围内等离子体辐射出的所有谱线,谱线对应的所有元素同时被分析,显著缩减了分析时间,提高了分析效率,保障了LIBS实时、在线、现场分析能力。与上文提到的国内学者进行LIBS基础研究采用的实验手段相比,本文研制了一套具有一定实用化性质的LIBS实验装置,结构类似于美国Ocean Optics公司的商用化LIBS仪器,其特点是采用了基于CCD器件的光栅光谱仪作光谱探测;另外,光探测器选用线列CCD器件,而没有采用国外实验装置中常见的增强型CCD,大大节省了装置造价,有利于LIBS技术的推广。

实验装置如图1所示,主要由激光器、光谱仪、延迟器和计算机组成。激光器发出的激光脉冲经光学系统会聚到样品表面产生等离子体,出光同步信

号送给脉冲延迟器,延迟适当时间以后触发光谱仪探测等离子体光谱,光谱数据传给计算机处理;选用Nd:YAG激光器,工作波长1064nm,脉宽7ns,最高重复频率20Hz,最大脉冲能量150mJ;选用多通道光栅光谱仪,具有硬件外触发功能,响应波长200~600nm,光谱采样间隔0.2nm,最小积分时间6ms;样品台距离光纤探头约20cm,采用小视场光纤探头以避免背景光影响。

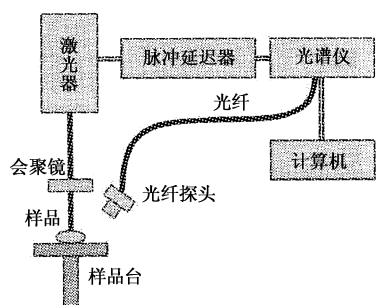


图1 实验装置

3.3 LIBS 实验分析

3.3.1 脉冲能量对 LIBS 分析影响

激光器小型化有利于推进 LIBS 的实用化,但物质的击穿阈值对脉冲能量又有一定要求,合理协调它们之间的关系需要研究脉冲能量对 LIBS 分析性能的影响。本文利用不同激光脉冲能量对正长石样品进行了实验分析,图2是30mJ和70mJ脉冲能量分别对应的正长石光谱曲线,可以看出在30mJ时特征谱线的强度很弱,同时连续谱背景信号也很弱;70mJ时特征谱线很强,并且有更多的谱线辐射出来,但连续谱背景也有所增强。可以推断:进一步提高光学效率和探测灵敏度,可以用较小的脉冲能量实现 LIBS 探测分析。

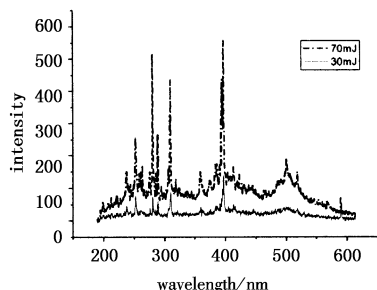


图2 脉冲能量的影响

3.3.2 延时探测对 LIBS 影响

根据对 LIBS 物理机制的分析,激光出光延迟300ns以后再进行探测可以有效抑制强背景连续谱,提高探测“信号背景比”。图3中谱线A、B、C分别对应0μs、2μs和5μs延迟探测,可明显看出延时

探测的效果。另外,实验数据表明并非所有样品在等离子体形成初期都辐射出强连续谱,图4所示氯化钙样品谱线是0μs延时得到的,针对这类样品完全可以省去脉冲延迟器,既减小仪器体积又降低装置成本。

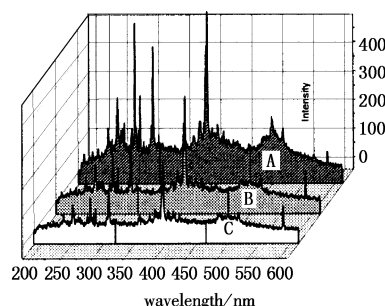


图3 延时探测的影响

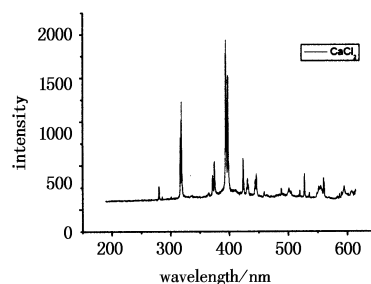


图4 氯化钙的原子谱线

3.3.3 气压对 LIBS 影响

激光诱导等离子体辐射对周围气体压强非常敏感,原因是低压下等离子体迅速膨胀到很大空间,自由电子与原子、离子的碰撞几率减少,导致激发态能级布居数减小,由公式(1)推知信号谱线强度减小。本文研制了低压样品室,其最低气压可达到 10^{-5} Pa,实验装置如图5所示,会聚透镜镶嵌在真空杜瓦装置的上壁,采用真空光纤接口和“穿墙式”结构,光纤探头深入到真空杜瓦装置里面直接在低压环境下接收等离子体光谱。分别在1个大气压和 5×10^{-5} Pa的低压条件下对某合成样品进行了实验分析,光谱曲线如图6所示,低压条件下的信号强度明显低于大气压条件下的信号强度,但仍然得到较好的信噪比。

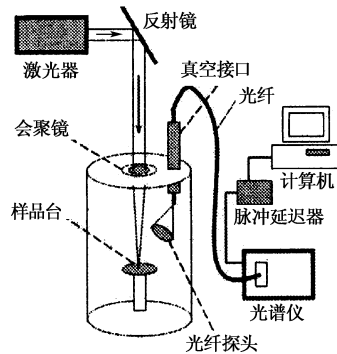


图5 低压试验装置

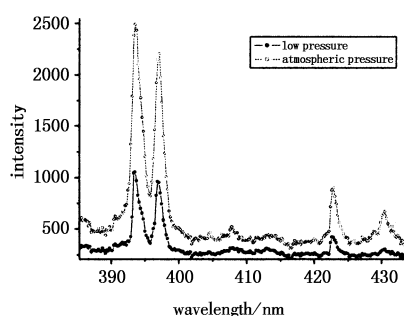


图6 合成样品的高低压谱线比较

3.3.4 标准原子谱线与元素识别

低压样品室中获取的高纯度 LIBS 实验数据几乎没有周围气体的干扰,可以作为该样品中元素的标准原子光谱数据,当利用本实验装置对未知样品进行元素分析时,把获取的未知样品的谱线和标准原子谱线进行比对,可以直接识别出未知样品的元素组成;这种方法可以消除探测系统本身引入的识别误差,达到自我校准的目的。图7所示是利用标准氯化钙原子谱线和某合成样品谱线的对比结果,结果表明合成样品中含有钙元素,与合成样品的标称一致。图中标注的波长对应了钙元素的原子谱线。

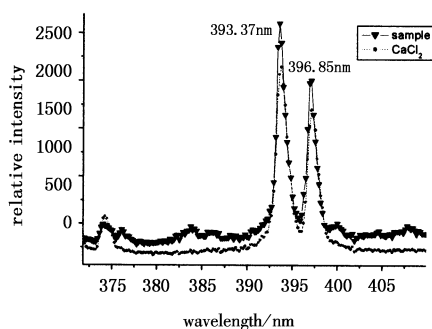


图7 标准样品和未知样品谱线的比对

4 结 论

激光诱导离解光谱技术作为一种新型的物质化学元素分析技术已经在广泛的领域得到深入的应用性研究,而国内对这一发展方向却反应迟缓。本文立足于国内实际,选用了较低成本的光栅光谱仪组建了一套具有实用性的 LIBS 实验装置,根据不同目的设计了相应的实验方案来研究激光脉冲能量、延时探测、气压等对 LIBS 分析能力的影响,结果证明:在较低的脉冲能量下也可以获得原子光谱信号;适当调节延迟探测时间可以获得最佳的探测信噪比;某些样品几乎不辐射出强的背景连续谱,可以省去延迟探测;在 5×10^{-5} Pa 的低压条件下仍然可以获得信噪比较高的原子光谱信号,但信号强度与大气气压相比明显变小;提出了一种可以消除系统误差

的 LIBS 元素识别方法,即通过对低压样品室中高纯度样品的探测分析获取标准原子谱线,然后与未知样品的原子谱线进行比对以消除系统识别误差,从而准确识别出未知样品的元素组成。实验结果验证了这套装置的实用性。

参考文献:

- [1] Cremers D A, Barefield J E, Koskelo A C. Remote elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic cable[J]. Appl. Spectrosc, 1995, 49 (6): 857 - 860.
- [2] Knight Andrew K, Scherbarth Nancy, Cremers David A, et al. Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration[J]. Appl. Spectrosc, 2000, 54 (3): 331 - 340.
- [3] Bulajic D, Corsi M, Cristoforetti G, et al. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochim. Acta Part B, 2002, 57: 339 - 253.
- [4] Capitelli Mario, Capitelli Francesco, Eletsii Alexander. Non-equilibrium and equilibrium problem in laser-induced plasmas[J]. Spectrochim. Acta Part B, 2000, 55: 559 - 574.
- [5] KIM D E, YOO K J, PARK H K, et al. Quantitative analysis of aluminum impurities in zinc alloy by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Appl. Spectrosc, 1997, 51 (1): 22 - 29.
- [6] Yamamoto Karen Y, Cremers David A, Foster Leeann E, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of solids using a long-pulse (150 ns) Q-switched Nd: YAG laser[J]. Appl. Spectrosc, 2005, 59 (9): 1082 - 1097.
- [7] Corsi Michelal, Cristoforetti Gabriele, Hidalgo Montserrat, et al. Effect of laser-induced crater depth in laser-induced breakdown spectroscopy emission features[J]. Appl. Spectrosc, 2005, 59 (7): 853 - 860.
- [8] TANG X S, LI C Y, ZHU G L, et al. Experimental investigation on the electron density and electron temperature of laser-induced Al plasmas[J]. Chinese Journal of Lasers, 2004, 31 (6): 687 - 692. (in Chinese)
- [9] SU M G, CHENG G Y, ZHANG S D, et al. The space characteristic research of laser induced Cu plasma spectra[J]. Applied laser, 2004, 24 (5): 409 - 412. (in Chinese)
- [10] SONG Y Z, HE A Z. Doppler effect on width of characteristic line in plasma induced by pulsed laser ablating Al [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25 (5): 655 - 659. (in Chinese)