

文章编号 1004-924X(2013)08-1942-07

碳室约束对激光等离子体辐射的增强效应

陈金忠*, 马瑞玲, 陈振玉, 孙江, 李旭
(河北大学物理科学与技术学院, 河北保定 071002)

摘要:以土壤样品为靶,提出利用小型碳室对高能激光诱导等离子体进行空间限制来提高等离子体发射光谱质量。采用高能脉冲激光烧蚀土壤样品,利用组合式多功能光栅光谱仪和 CCD 探测器等组成的光谱分析系统记录光谱信息,研究了激光诱导等离子体在有或无碳室约束条件下辐射强度的变化;通过光谱学测量方法求得电子温度和电子密度,用以解释等离子体辐射增强的机理。实验结果显示,当利用小型碳室约束激光等离子体时,土壤样品元素 Mn, K, Fe 和 Ti 的光谱线强度比无碳室约束时分别提高了 90.77%, 101.71%, 104.27% 和 60.77%;光谱信噪比分别提高了 54.29%, 55.30%, 59.37% 和 38.80%;等离子体的电子温度和电子密度分别提高了 1 684 K 和 $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。得到的结果表明,利用空间约束方法能够有效地提高激光诱导等离子体的发射光谱强度和信噪比,为利用激光诱导击穿光谱技术检测物质中低含量成分奠定了基础。

关键词:激光诱导击穿光谱;等离子体发射光谱;碳室;光谱强度;信噪比;电子温度;电子密度

中图分类号: O433.54 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20132108.1942

Enhancement effect of carbon chamber confinement on laser plasma radiation

CHEN Jin-zhong*, MA Rui-ling, CHEN Zhen-yu, SUN Jiang, LI Xu

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

* Corresponding author, E-mail: chenjinzhongcn@126.com

Abstract: By taking soil samples as targets, a small carbon chamber was used to perform the spatial confinement for high energy laser induced plasma to improve the quality of laser-induced breakdown spectroscopy. A high energy laser was used to ablate the soil samples, a spectral analysis system consisting of a modular multifunctional grating spectrometer and a CCD detector was adopted to record the spectral information, and the changes of the radiation intensities of laser-induced soil plasma with and without the small carbon chamber were studied. Then, the electron temperature and electron density of the plasma were measured by the spectroscopic methods to explain the mechanism of irradiation enhancement of the plasma. Experimental results show when the laser plasma is confined by the small carbon chamber, the spectral line intensities of the sample elements Mn, K, Fe and Ti increase about 90.77%, 101.71%, 104.27% and 60.77% than that without the small carbon chamber, and spectral signal-to-noise ratio raises around 54.29%, 55.30%, 59.37% and 38.80%, while the electron tem-

收稿日期:2013-02-25;修订日期:2013-03-21.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 10804025);河北省自然科学基金资助项目(No. A2006000951)

perature and electron density of the plasma enhance about 1 684 K and $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, respectively. These results demonstrate that the spectral intensities and signal-to-noise ratio of the laser-induced plasma can be improved effectively by spatial confinement for the high energy laser induced plasma, which is an effective means for detecting the low-content elements in soil samples.

Key words: Laser-induced Breakdown Spectroscopy(LIBS); plasma emission spectrum; carbon chamber; spectral intensity; signal-to-noise ratio; electron temperature; electron density

1 引 言

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是一种基于原子发射光谱和激光等离子体发射光谱的元素分析技术。利用高能量的脉冲激光诱导击穿材料表面,使材料表面的微量样品发生电离,产生的激光诱导等离子体发射光谱中包含具有丰富的样品元素信息的线状光谱和背景信息的连续光谱,能够对样品进行定性和定量的分析。随着激光技术的飞速发展,LIBS技术具备了其它光谱检测手段无可比拟的优势,例如无需繁琐的样品预处理,操作过程简便快捷,可完成实时在线分析,消耗样品量小,检测成本低等,故近年来该技术已经在冶金^[1-2]、医药^[3-4]、工业废弃物处理^[5-6]、生物学^[7-8]等许多领域得到了应用。2011年11月26日,这种检测装置搭载由美国国家航空和航天管理局(NASA)发射的“好奇号火星探测车”进入太空,用以探测火星表面的物质成分,并在最近几次的火星探测任务中取代了先前使用的X射线荧光测试系统^[9]。尽管LIBS技术在物质成分分析领域已经取得了令人瞩目的成绩,但还存在检出限较差和检测灵敏度偏低的问题。为此,Killinger和Ahmed等^[10-11]研究了同时采用两台激光器来激发样品等离子体的方法,用以提高激光等离子体发射光谱的质量。Cristoforetti等^[12]则是将激光分成两束先后激发样品诱导产生等离子体,用以降低微量元素的检出限。这些方法都取得了不错的效果,但前者的成本较高,后者的过程较为繁琐。

本文以土壤样品为靶,采用一个小型碳室对高能激光诱导等离子体进行空间限制,从而提高了等离子体发射光谱的质量。另外,通过测量等离子体参数讨论了光谱增强的机理。该方法简单易行、成本低,能够促进LIBS技术的推广和应用。

2 实 验

2.1 仪器与工作条件

本实验采用NDZ-10型钕玻璃脉冲激光器输出的高能激光烧蚀土壤样品,激光波长为1 064 nm,脉冲能量为6.6 J,脉冲宽度为700 μs ,重复频率为3分钟1次。激光束经过反射镜反射后由石英透镜($f=130 \text{ mm}$)聚焦到样品表面,提供约为 $1.96 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ 的功率密度。利用WDS-8型多功能光栅光谱仪进行分光,光栅刻线为1 200 lp/mm,闪耀波长为250 nm,工作光谱为200~900 nm,入射狭缝宽度为60 μm 。将待测样品放置在三维可调的样品台上,激光诱导等离子体辐射由石英透镜($f=79 \text{ mm}$,1:1成像)聚焦到光谱仪入射狭缝上,经过光谱仪分光后由CCD探测器接收光谱信号,并由计算机系统软件处理数据。为了简化实验,CCD的探测延迟设为0,门宽为10 μs 。实验装置如图1所示。

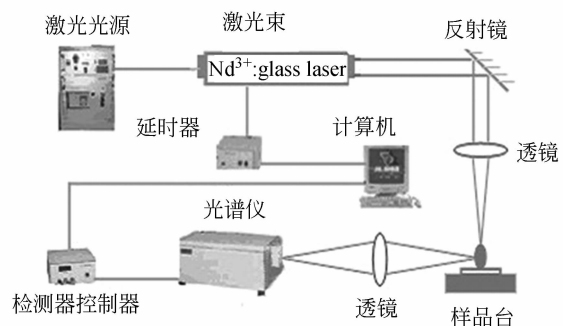


图1 实验装置原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

2.2 样品制备过程

将国家标准土壤粉末样品(GBW-07408)加入饱和蔗糖溶液作为黏合剂,混匀后利用FW-4A型固体压片机压制成直径为13.4 mm、高度为7.5 mm的圆片状,压制条件为16 MPa压强下维持5 min。将制备好的样品放入GZX-9070MBE

型数显鼓风干燥箱中,在 60°下烘干后备用。

2.3 实验方法

为了增强激光诱导等离子体的辐射强度,将制作的尺寸合适的小型碳室置于片状样品表面。小室尺寸如图 2 所示,小室顶上有一直径为 2.3 mm 的小孔,其作用是使激光束准确聚焦于样品表面;小室前面的缝宽为 2.6 mm,以便有足够多的等离子体光辐射进入到光谱仪。由于第一个激光脉冲等离子体的辐射强度较弱,实验只记录相同位置第二个激光脉冲等离子体的发射光谱。实验数据取 5 次测量的平均值,以减小测量误差。

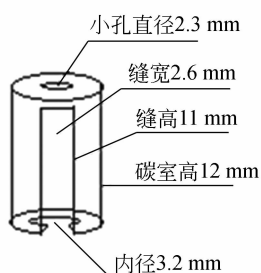


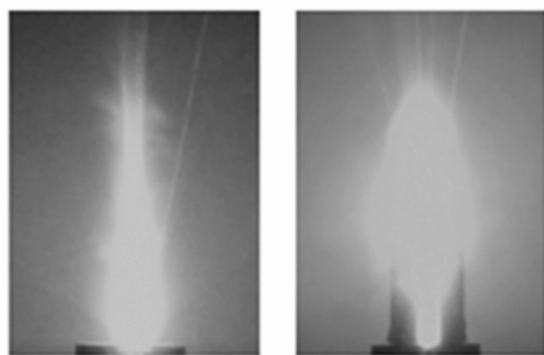
图 2 小型碳室示意图

Fig. 2 Schematic diagram of small carbon chamber

3 结果与讨论

3.1 碳室对激光诱导等离子体形貌的影响

利用照相法观察比较激光诱导等离子体的形貌和颜色,在一定程度上可以说明等离子体辐射强度的大小。本实验是在暗室条件下,利用奥林巴斯(OLYMPUS)SP-550UZ 型数码相机拍摄了有碳室和无碳室时的等离子体照片,其像大小与实际尺寸为 1 : 1,如图 3 所示。



(a)无碳室 (b)有碳室

(a) Without carbon chamber (b) With carbon chamber

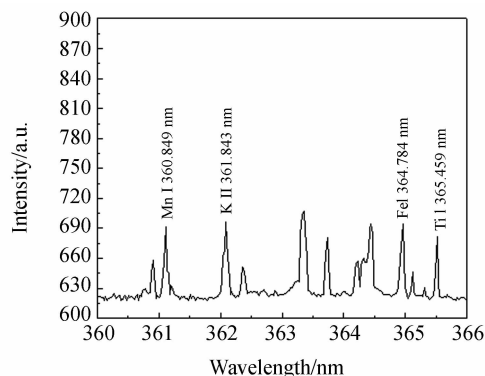
图 3 激光等离子体照片

Fig. 3 Photographs of laser plasma

比较图 3(a)和(b)可以看出,在有碳室约束时,等离子体羽明显变大,形状也不同于无碳室条件下的,这说明等离子体发光区域增大了;另外,有碳室约束时所形成的等离子体羽更加明亮,这意味着温度升高了。由此可见,采用小型碳室约束激光等离子体,能够改善样品物质的原子化和激发条件。其原因一方面是碳室限制了激光诱导等离子体的膨胀和扩散,迫使激光蒸发样品物质在碳室侧面开口喷出,从而提高了等离子体的能量密度;另一方面,在强激光诱导等离子体的膨胀过程中会产生冲击波^[13],冲击波以超音速向外传播,遇到碳室内壁后被反弹,再次回到等离子体区域,从而使等离子体在空间位置上受到束缚,导致温度进一步升高,粒子之间的碰撞几率增大,高能态原子数增加,发射光谱增强。

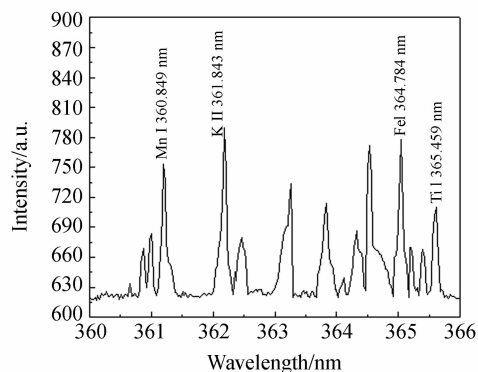
3.2 碳室对光谱强度和信噪比的影响

为了定量地描述碳室约束对激光诱导等离子



(a)无小型碳室

(a) Without carbon chamber



(b)有小型碳室

(b) With carbon chamber

图 4 发射光谱强度图

Fig. 4 Intensity of emission spectra of laser pulse plasma

体辐射强度的影响,实验记录了波长为360~366 nm的发射光谱,并且选择样品元素谱线 MnI360.849 nm(能级 $3d^6 4p \rightarrow 3d^6 4s$ 的跃迁)、KII361.843 nm(能级 $3p^5 4p \rightarrow 3p^5 4s$ 的跃迁)、FeI364.784 nm(能级 $3d^7 4p \rightarrow 3d^6 4s$ 的跃迁)和 TiI365.459 nm(能级 $3d^2 4s 4p \rightarrow 3d^2 4s^2$ 的跃迁)作为分析线,如图4所示。通过测量在有碳室和无碳室约束条件下的光谱线强度和背景噪声强度,绘制出了相应的光谱强度对照图和信噪比(即光谱信号强度和背景噪声强度之比)对照图,分别如图5和图6所示。

由图5可知,当实验中加入碳室时,激光等离子体的发射光谱强度有显著增强。计算表明,在采用碳室约束等离子体的条件下,样品元素 Mn, K, Fe 和 Ti 的光谱线强度比无碳室约束时分别提高了 90.77%, 101.71%, 104.27% 和 60.77%,这对于减少或避免微弱光谱信号的检测,提高光谱数据的测量精度具有重要意义。

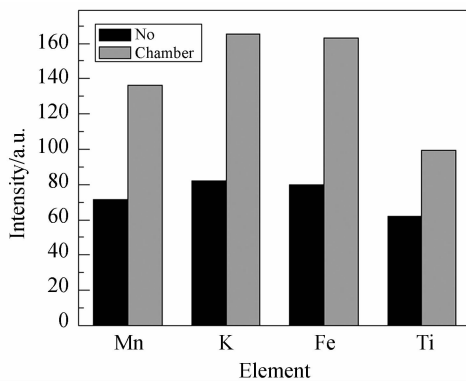


图5 光谱强度对照图

Fig. 5 Contrast diagram of spectral line intensities

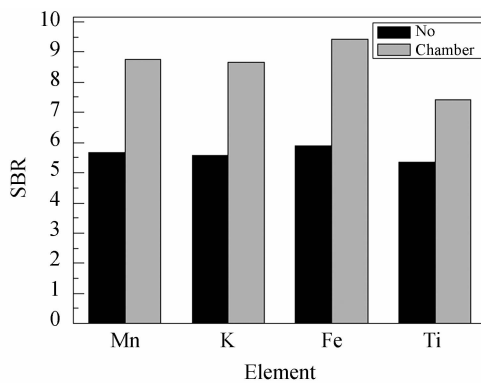


图6 信噪比对照图

Fig. 6 Contrast diagram of signal-to-noise ratio

由图6可知,与常态下的测量结果相比,利用碳室约束激光等离子体后测得的光谱信噪比明显增大。信噪比对于光谱分析检出限的优劣起着决定性作用,它标志着对样品中低含量元素的检测能力。计算结果表明,样品元素 Mn, K, Fe 和 Ti 的光谱信噪比要比无碳室约束时分别提高了 54.29%, 55.30%, 59.37% 和 38.80%。因此,小型碳室约束激光等离子体的手段为顺利完成样品中痕量元素的检测创造了条件。综上所述,碳室约束方法增强了激光诱导等离子体的辐射强度,有效地提高了激光光谱质量,这与前文对等离子体形貌的定性分析结果相吻合。

由于碳质材料的熔点、沸点很高,且发射光谱简单,所以用碳材料加工成小室来约束激光等离子体一般不会产生光谱干扰,且加工简便。另外,小型碳室的设计尺寸应该依据一定实验条件下所形成的激光等离子体的大小和形貌来确定。

3.3 激光等离子体参数测量

按照原子发射光谱学理论,光谱线强度与激发温度和电子密度密切相关,所以激光等离子体的温度和电子密度是表征光源对样品元素激发能力的重要参数。通过测量等离子体参数,能够了解不同实验条件下等离子体辐射增强的机理。

3.3.1 电子温度的测量

等离子体的电子温度(T_e)决定了光源所能激发的样品元素原子的外层电子在各能级上的分布状态,是决定激光诱导等离子体发射光谱特性的重要参数。假设激光等离子体满足局部热力学平衡(Local Thermal Equilibrium, LET)条件^[14],常采用多谱线斜率法来测量电子温度^[15-16],计算公式为:

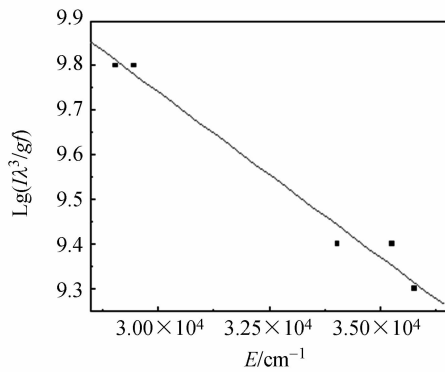
$$\lg \left(\frac{I\lambda^3}{gf} \right) = -\frac{0.625}{T_e} E_p + C, \quad (1)$$

式中: I, λ, g 和 f 分别表示光谱线的相对强度、波长、上能级的统计权重和振子强度; E_p 和 T_e 分别表示激发能和电子温度; C 为常数。对于同一元素发射的不同光谱线, $\lg(I\lambda^3/gf)$ 和 E_p 成直线关系,斜率为 $-0.625/T_e$ 。由此可见,通过测量一组谱线的强度,便可求出激光等离子体的电子温度。

表 1 Fe 原子谱线的光谱学参数
Tab. 1 Spectroscopic parameters of
5 emission lines for Fe atom

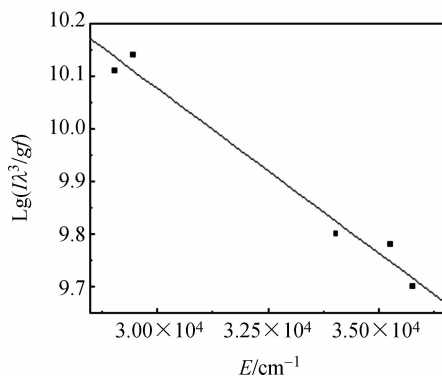
λ/nm	E/cm^{-1}	$\lg(gf)$	I_0	I
347.545	29 056.024	-1.054	18.881	43.029
349.058	29 056.324	-1.105	16.570	37.765
356.538	35 676.564	-0.133	47.161	129.671
363.146	35 251.326	-0.036	59.998	162.991
374.949	34 039.516	0.161	105.483	276.877

本实验采用了 Fe 原子的 5 条发射谱线,通过 NIST 数据库查得其波长和相关参数^[17],并实验测得了无碳室时的谱线强度 I_0 和有碳室时的谱线强度 I ,结果如表 1 所示。将相关数据代入式 (1),拟合出 $\lg(I\lambda^3/gf)$ 与 E_p 的曲线,如图 7 所示。



(a) 无小型碳室

(a) Without carbon chamber



(b) 有小型碳室

(b) With carbon chamber

图 7 Fe 谱线拟合图

Fig. 7 Fitting figures of Fe line

根据斜率得到,采用碳室约束激光等离子体条件下的电子温度为 10 126 K,而无碳室约束时为 8 442 K,二者相差 1 684 K。温度的升高不仅改善了等离子体中对样品物质的激发能力,还提高了激光诱导土壤等离子体发射光谱的强度。

3.3.2 电子密度的测量

电子密度 (N_e) 也是表征激光诱导土壤等离子体特性的重要参数之一。在等离子体的形成及膨胀扩散过程中,许多动力学反应速率都直接或间接地依赖于电子密度。一般是通过测量中性原子或带一个电荷离子的特征谱线,由 Lorentz 线型拟合求得谱线的 Stark 展宽,再采用如下公式求解电子密度^[18]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right), \quad (2)$$

式中: $\Delta\lambda_{1/2}$ 为谱线峰值的半高全宽度, W 为电子碰撞参数, N_e 为电子密度。

本实验选择钾元素的一条离子谱线 K II 361.843 nm 来测得 N_e , 并从文献^[19]中查得电子碰撞参数为 2.55×10^{-3} nm。将它们代入公式 (2) 得到有小型碳室约束激光等离子体时的电子密度为 1.13×10^{17} cm^{-3} , 而无碳室约束时为 0.96×10^{17} cm^{-3} 。比较可知,有碳室约束条件下的电子密度增大了 1.8×10^{16} cm^{-3} , 这缩短了等离子体中粒子之间的平均自由路程,增加了自由电子与发光粒子的碰撞几率,有利于提高样品元素的发射光谱强度。

4 结 论

本实验采用一个自制的小型碳室对激光诱导土壤等离子体进行空间约束,提高了等离子体的电子温度和电子密度,较好地解释了利用碳室约束手段增强等离子体发射光谱的机理。实验结果显示,在有小型碳室约束激光等离子体的条件下,样品元素 Mn, K, Fe 和 Ti 的谱线强度要比无碳室约束时分别提高了 90.77%, 101.71%, 104.27% 和 60.77%, 光谱信噪比分别提高了 54.29%, 55.30%, 59.37% 和 38.80%; 而等离子体的电子温度提高了 1 684 K, 电子密度提高了 1.8×10^{16} cm^{-3} 。结果表明,碳室约束手段能够改善激光等离子体中对样品物质的激发条件,明显提高激光光谱的质量,这种简便易行的方法对

于顺利检测土壤样品中低含量成分特别是痕量重金属的分析具有重要意义。然而小室的应用也有局限性,例如固体样品表面不平时会使激光等离子

体偏向,液体和粉状物质等场合可能会有样品飞溅,因此小室对激光等离子体的空间约束效应还有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] ERMALITSKAIA F E, VOROPAY Y S, ZAJOGIN A P. Dual-pulse laser-induced breakdown spectrometry of bronze alloys and coatings[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2012, 77(2):153-159.
- [2] HEILBRUNNER H N, HUBER H, WOLFMEIR E, *et al.*. Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for trace element analysis in sintered iron oxide ceramics [J]. *Appl. Phys. A*, 2012, 106:15-23.
- [3] DUBEY A, BOUKOUVALA F, KEYVAN G, *et al.*. Improvement of tablet coating uniforming using a quality by design approach [J]. *AAPS Pharm. Sci. Tech.*, 2011, 13(1):231-246.
- [4] PRAMOD S K, NARENDRA S, MANGAL S P, *et al.*. Laser induced breakdown spectrometry—a multivariate analysis [J]. *Journal of Global Pharma Technology*, 2010, 2(1):133-142.
- [5] LEGNAIOLI S, LORENZETTI G, PARDINI L, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy application to control of the process of precious metal recovery and recycling [J]. *Spectrochemical Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 71-72: 123-126.
- [6] ROBERTS D E, PLESSIS A D, STEYN J, *et al.*. An investigation of laser induced breakdown spectroscopy for use as a control in the laser removal of rock from fossils found at the Malapa Hominin Site, South Africa[J]. *Petrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 73: 48-54.
- [7] TRIPATHI D K, KUMAR R, PATHAK A K, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy and phytolith analysis: an approach to study the deposition and distribution pattern of silicon in different parts of wheat (*Triticum aestivum* L.) plant [J]. *Agricultural Research*, 2012, 1(4):352-361.
- [8] BRYGO F, ABDELKRIM. Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics : a novel potential method to analyze wheat grains [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(12):7126-7134.
- [9] 刘佳,高勳,段花花. 激光诱导击穿光谱技术研究的
新进展[J]. *激光杂志*, 2012, 33(1): 7-10.
- [10] LIU J, GAO X, DUAN H H. Latest development of laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Journal*, 2012, 33(1): 7-10. (in Chinese)
- [11] KILLINGER D K, ALLEN S D, ROBERT D, *et al.*. Enhancement of Nd : YAG LIBS emission of a remote target using a simultaneous CO₂ laser pulse[J]. *Optics Express*, 2007, 15(20):12905-12915.
- [12] AHMED R, BAIG M A. On the optimization for enhanced dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2010, 38(8):2052-2055.
- [13] CRISTOFORETTI G, LEGNAIOLI S, PALLESCHI V, *et al.*. Effect of target composition on the emission enhancement observed in double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(2):312-323.
- [14] 卞保民,杨玲,李振华,等. 衰减球面冲击波波阵面自模拟运动特性[J]. *物理学报*, 2004, 53(3): 840-841.
- [15] BIAN B M, YANG L, LI ZH H, *et al.*. The study of self-simulating properties of spherical shock front attenuation [J]. *Acta Physical Sinica*, 2004, 53(3):840-841. (in Chinese)
- [16] PANDHIJA S, RAI N K, RAI A K, *et al.*. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS [J]. *Appl. Phys. B*, 2010, 98:231-241.
- [17] SHAIKH N M, RASHID B, HAFEEZ S, *et al.*. Spectroscopic studies of laser induced aluminum plasma using fundamental, second and third harmonics of a Nd : YAG laser[J]. *The European Physical Journal D*, 2007, 44(2): 371-379.
- [18] KONDO H. Comparison between the characteristics of the plasmas generated by laser on solid and molten steels[J]. *Spectrochemical Acta Part B*, 2012, 73:20-25.
- [19] National institute of standards and technology physics laboratory (NIST) atomic spectra database[Z/OL]. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_from.html[DB].

- [18] AHMED, KHALIL A I. A comparative spectroscopic study of single and dual pulse laser produced UV tin plasmas[J]. *Optics & Laser Technology*,

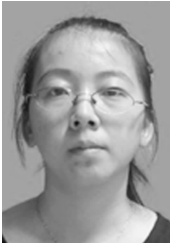
2013, 45:443-452.

- [19] GRIEM H R. *Plasma Spectroscopy*[M]. New York: McGraw-Hill, 1964: 375.

作者简介:



马瑞玲(1985—),女,山西大同人,研究生,2011年于山西忻州师范学院获得学士学位,主要从事激光等离子体光谱技术方面的研究。E-mail: maruil-ing209512@sina.cn



陈振玉(1984—),女,甘肃天水人,硕士研究生,2009年与河西学院获得学士学位,主要从事光谱技术的研究。E-mail: 1652428150@qq.com



孙江(1973—)男,河北保定人,教授,硕士生导师,2004年于中国科学院物理研究所获得博士学位,主要从事非线性光学和光谱学方面的研究。E-mail: hdsunjiang@163.com



李旭(1978—),男,河北石家庄人,2006年于河北大学物理科学与技术学院获得硕士学位,现为河北大学物理科学与技术学院教师,北京交通大学在读博士生,主要从事稀土发光材料的制备及发光性能研究以及有机无机复合纳米材料的制备。E-mail: lixcn@sina.com

导师简介:



陈金忠(1954—),男,河北河间人,教授,1978年毕业于河北大学物理科学与技术学院,主要从事激光等离子体光谱技术方面的研究。E-mail: chen-jinzhongcn@126.com

(版权所有 未经许可 不得转载)