

文章编号: 1001-4322(2010)02-0270-05

碳元素形态的激光诱导击穿光谱特性*

董美蓉, 陆继东, 陈 凯, 李 婷, 姚顺春, 潘圣华, 蒋梅城

(华南理工大学 电力学院, 广州 510640)

摘 要: 对具有不同碳元素存在形态的 4 种化学纯试剂(无水对氨基苯磺酸、可溶性淀粉、石墨和碳酸钙)进行激光诱导击穿光谱实验。选用实验中探测到的碳元素原子谱线 CI 247.856 nm 作为分析线,研究了不同存在形态碳元素的激光诱导击穿特性。从物质的化学构成、分子内部原子结合的作用力大小等方面,说明了不同形态碳元素的光谱特性存在差异的原因。实验结果表明:存在于结构复杂、化学键能较大的物质中的碳元素,被激发所需的激光能量也较大。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 元素形态; 碳元素; 化学键能

中图分类号: O657.38 **文献标志码:** A **doi:**10.3788/HPLPB20102202.0270

近些年,利用脉冲激光烧蚀进样的分析技术研究逐渐被关注,其应用涉及到了固体、液体、气体和气溶胶等方面物质成分测量^[1-5]。由于激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种点测量技术,因而也是一种受基体特性影响明显的光谱分析技术。样品基体内元素之间的相互影响,以及不同测量点之间的物理特性差异(如粗糙度、硬度等)、化学组成的不均匀性等都会对发射光谱的强度及等离子体特性造成直接的影响^[6-7],这也是导致激光诱导击穿光谱分析在化学分析领域中还未达到高置信度分析水平的重要原因,国内外学者针对影响测量精度的各种因素做了大量的研究工作^[8]。Aaron 等人分析了土壤和沙中 Pb, Ba 在不同存在形态(碳酸盐、氧化物、硫酸盐、氯化物和硝酸盐)的激光诱导击穿光谱信号,发现其受化学样品组成及基体组成影响很大。而样品的物理性质、基体的吸收率是影响分析信号强度的原因^[9]。谢承利等研究了煤粉形态对激光等离子体的影响,认为适中的煤粉颗粒尺寸与样品密度更有利于激光诱导煤粉发射光谱的定量分析^[10]。Krasniker 等人认为,如果基体内存在极易电离的元素,使被测对象更容易激发,从而有利于初始等离子体的形成^[11]。Cremer 等人采用 LIBS 测量土壤中的总碳量时,提出还需要进一步研究样品的结构以及矿物质组成等的物理化学特性对测量的影响^[12]。碳是一种很常见的非金属元素,它以多种形式存在于检测对象中,如燃煤中的碳元素主要以有机质的形式存在,也有少量的以碳酸盐形式存在^[13],粉煤灰中的碳元素主要以非晶质的无机碳形式存在^[14]。本文选用实际检测对象中碳元素常见存在形态的 4 种化学纯试剂(无水对氨基苯磺酸、可溶性淀粉、石墨和碳酸钙)进行激光诱导击穿光谱实验,研究不同形态下碳元素的等离子体激发特性,分析碳元素在不同存在形态下的光谱特性以及对激光诱导击穿光谱信号的影响。

1 实验和样品介绍

1.1 样品制备

实验选用具有不同碳元素存在形态的四种化学纯粉末样品:有机态的无水对氨基苯磺酸($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$),可溶性淀粉($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$),单质形态的石墨(graphite)以及无机矿物质形态的碳酸钙(CaCO_3),各样品中碳的质量分数如表 1 所示。以二氧化硅(SiO_2)粉末为基底,分别加入上述样品配制得到碳质量分数分别为 5%, 10% 共 8 个样品,各化学试剂的质量如表 2 和表 3 所示。

1.2 实验介绍

本文实验研究系统如图 1 所示。激光光源为 Nd:YAG 固

表 1 化学纯粉末样品中碳元素的质量分数
Table 1 Mass fraction of carbon in pure solid powders

sample	carbon content/%
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	41.608
$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	44.443
graphite	100.000
CaCO_3	11.987

* 收稿日期:2009-05-31; 修订日期:2009-11-01

基金项目:国家自然科学基金项目(50576029);广东省科技计划项目(2008B010400044)

作者简介:董美蓉(1985—),女,博士研究生,主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用研究;dongmr985@163.com。

通信作者:陆继东(1957—),男,教授,博士生导师,主要从事清洁燃烧理论与技术、燃烧系统的优化运行以及激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用研究;jdlu@scut.edu.cn。

表 2 碳质量分数为 5% 时各化学试剂质量

Table 2 Weights of the pure solid powders with the carbon mass fraction of 5%

sample	weight/g
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}/\text{SiO}_2$	1.200 9/8.797 2
$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n/\text{SiO}_2$	1.124 9/8.874 7
graphite/ SiO_2	0.503 6/9.500 0
$\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$	4.171 0/5.827 3

表 3 碳质量分数为 10% 时各化学试剂质量

Table 3 Weights of the pure solid powders with the carbon mass fraction of 10%

sample	weight/g
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}/\text{SiO}_2$	2.401 0/7.593 7
$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n/\text{SiO}_2$	2.251 2/7.750 6
graphite/ SiO_2	1.003 5/9.001 0
$\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$	8.345 5/1.658 1

体脉冲激光器 (Elite-200; 北京镭宝光电技术有限公司), 工作波长为 532 nm, 脉宽 6 ns, 单脉冲能量范围为 0 ~ 100 mJ。实验采用的光纤光谱仪 (AvaSpec-2048FT-8-RM; 荷兰 Avantes 公司) 集成了 2 048 像素线阵 CCD 作为探测器件, 由光谱仪和 CCD 探测器对发射谱线分别进行分光 and 光电转换; 光纤光谱仪由 8 个探测通道组成, 波长覆盖 175 ~ 1 075 nm 范围, 分辨力为 0.05 ~ 0.10 nm, 光谱仪的最小积分时间为 2 ms, 固有的延时为 1.3 μs 。实验时, 激光器输出的激光光束由激光反射镜反射, 并由焦距为 200 mm 的透镜聚焦后垂直入射到样品表面, 样品被激发后, 等离子体发射光谱信号由准直透镜在侧面与样品表面成 45° 处聚焦收集, 经光纤传输到光纤光谱仪, 由光谱仪自带软件进行处理和保存。

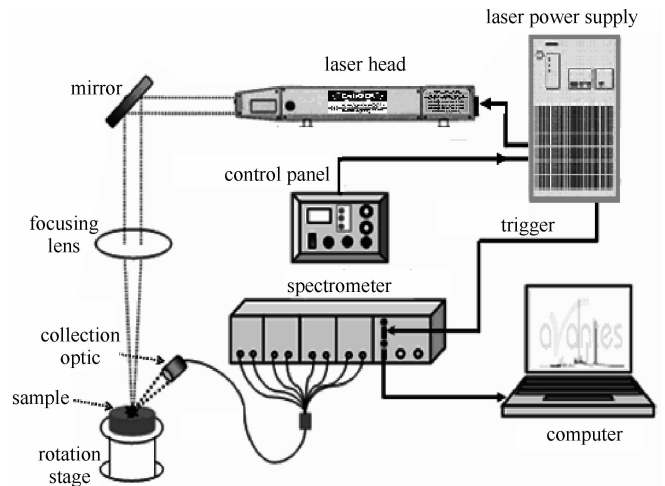


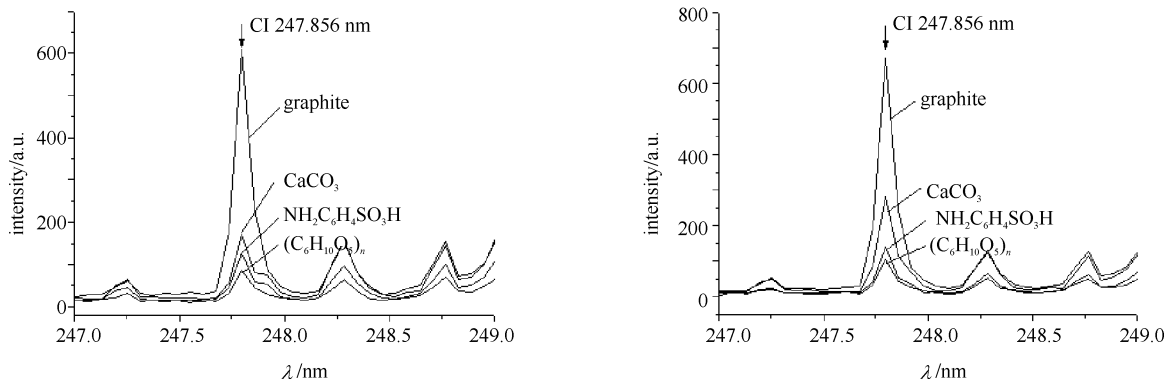
Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system

图 1 实验系统示意图

样品由直流电机带动旋转, 避免激光重复打在样品表面同一点上, 提高采样的均匀性。为了避免由于空气击穿引起等离子体信号较大波动, 将聚焦透镜焦点调节至样品表面以下 3 mm。同时光谱采集采用多次累加平均的方式降低仪器参数波动给光谱分析带来影响。以获取具有较高信噪比的等离子体发射光谱信号为原则, 设定延时为 417 ns。

2 实验结果与分析

碳元素作为一种非金属元素, 激发电位较高, 根据跃迁能级的大小, 常用的谱线波长分别为 193.03 nm 和 247.856 nm。但是前者属于深紫外区, 在大气环境中易被空气吸收, 影响谱线的探测, 故选用能稳定探测到的原子谱线 CI 247.856 nm 作为分析线。实验分析了不同激光能量下各样品中碳元素该谱线的强度变化。在激光能量分别为 40 mJ 和 55 mJ 时, 碳质量分数分别为 5% 和 10% 的样品在 247 ~ 249 nm 波段范围内的激光诱导击穿光谱图如图 2 和 3 所示。可以看出, 在相同的激光能量条件下, 尽管碳元素质量分数相同, 但不同形态



(a) samples with the carbon mass fraction of 5%

(b) samples with the carbon mass fraction of 10%

Fig. 2 LIBS spectra of four samples with the same carbon content, laser energy was 40 mJ

图 2 碳质量分数相同时不同形态样品的光谱图, 激光能量 40 mJ

碳元素的谱线强度明显不同,石墨中的碳元素谱线强度最强,碳酸钙中的碳元素谱线强度次之,无水对氨基苯磺酸和可溶性淀粉中的碳元素谱线强度则比前两者的弱。比较图2和图3可知,当碳质量分数增加至10%时,碳酸钙中的碳元素谱线强度与有机质中的两种碳元素谱线强度的差别要比碳质量分数为5%时的大。

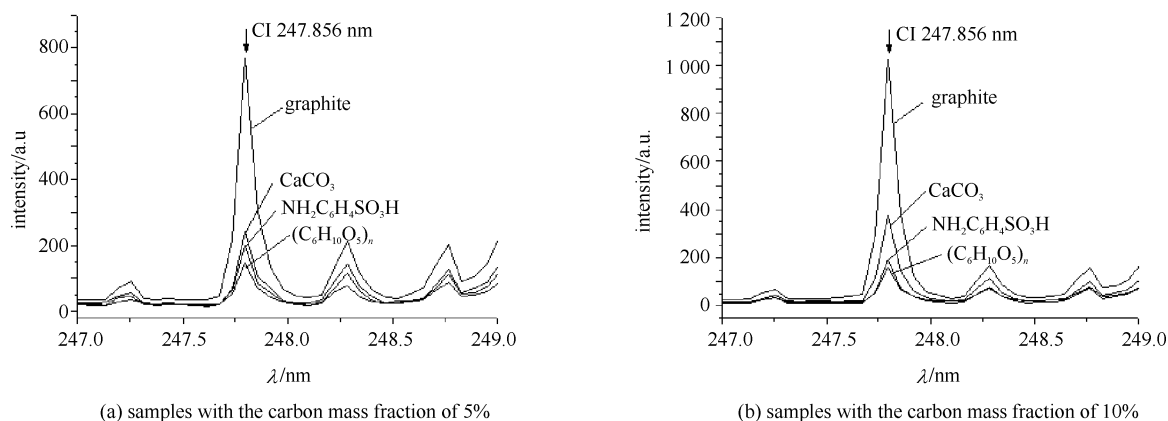


Fig. 3 LIBS spectra of four samples with the same carbon content, laser energy was 55 mJ

图3 碳质量分数相同时不同形态样品的光谱图,激光能量 55 mJ

当激光能量从 15 mJ 变化到 55 mJ(激光功率密度从 1.8×10^{11} W/cm² 变化到 6.8×10^{11} W/cm²)时,碳质量分数分别为 5% 和 10% 的不同形态样品中碳元素谱线的强度随激光能量的变化如图 4 所示,测量重复性的相对标准偏差为 2%~20%。从图 4(a)可以看出,在碳质量分数均为 5% 时,在激光能量为 20 mJ 时石墨中的碳元素谱线就能被探测到,碳酸钙和有机质中的碳元素谱线则在能量为 30 mJ 才能被探测到。当碳质量分数增加至 10% 时,从图 4(b)中则可以看出,石墨中的碳元素谱线依然最先被探测到,且在更低的能量(15 mJ)条件下就能被探测到。碳酸钙中的碳元素谱线在能量为 20 mJ 时也能同时探测到,而无水对氨基苯磺酸和可溶性淀粉中的碳元素谱线则需在 30 mJ 时才能被探测到。由此可见,在激光功率密度较低时,石墨中的碳元素就能被激发,所需的激光能量最低。以有机态存在的碳元素则需在较高的激光功率密度条件下被激发,所需的激光能量较高,以碳酸盐形式存在于碳酸钙中的碳元素被激发所需要的激光功率密度则介于两者之间。实验结果说明了形态的差异会影响元素的激发特性和光谱特性。

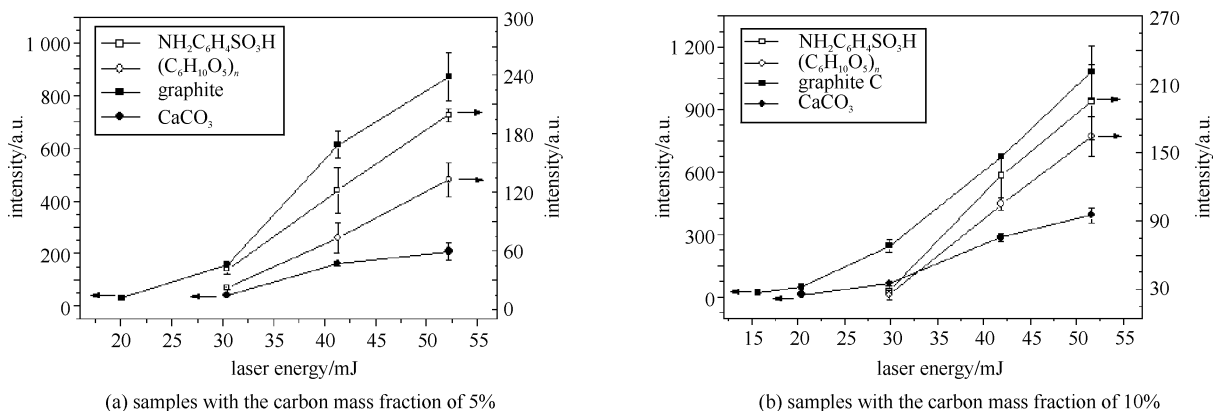


Fig. 4 Changes of the line intensity with laser energy for different carbon speciations in samples whose carbon contents are the same

图4 碳质量分数相同时不同形态样品碳元素谱线强度随激光能量的变化

在激光与样品相互作用过程中,会产生样品吸热、熔化、蒸发、原子化、激发和离子化等一系列现象^[15]。当激光烧蚀物质时,激光需要先破坏对象的分子结构,此时原子之间的化学键断裂,原子脱离化学键的束缚之后,其外层电子在能级之间跃迁辐射出代表对应元素的谱线。而这 4 种物质的内部结构存在较大差异,分子内部各原子之间的相互作用力即化学键键能大小不同,导致了破坏分子结构所需的能量不同。碳自相成键的能力在碳族各元素中是最强的,其中碳元素的常见化学键形式有 C—C, C—O, C—H, C=C, C=O, 其键能大小依次为 331, 343, 415, 620, 805 kJ/mol^[16]。在激光光束的作用下,样品表面吸收光子而加热,并发生熔化,这时有热电子从表面逸出形成自由电子。自由电子的出现是给等离子体击穿创造了必要条件^[17]。对于单质石墨这种层状结构的物质来说,一方面其内部的化学键构成仅仅是 C—C 形式,化学键键能较低;另一方面,层状的石

墨结构,其层与层之间每个碳原子都有未参与杂化的自由电子的存在,这在一定程度上有利于等离子体击穿。所以石墨在较低能量下即可被激发,且在碳质量分数相同情况下,碳元素谱线强度值最大。在碳酸钙的分子结构中,碳原子存在于 CO_3^{2-} 离子中,以碳原子为中心,碳原子和氧原子结合形成 C—O 键和 C=O 键,构成一个平面三角形结构,碳原子中没有未成键的自由电子,而 C—O 键和 C=O 键的键能均大于 C—C 键的键能,分子结构相对于有机物的分子结构要简单一些,化学键能比有机物的小。同时,钙的电离电位较低,极易被激发,产生自由电子,自由电子吸收足够的能量后又去轰击原子,原子电离产生一些新的自由电子,而这些电子加速后也会使原子继续电离,产生等离子体,使其形成的等离子体特性增强,因此碳酸钙中碳元素也较易激发且强度较大。而当碳质量分数从 5% 增加至 10% 时,碳酸钙中的钙元素质量分数也随着增加,这也在一定程度上导致了在质量分数为 10% 时,碳酸钙中的碳元素谱线强度值与有机态中的碳元素谱线强度值之间的差别要大于碳质量分数为 5% 时两者的差别。对于无水对氨基苯磺酸和可溶性淀粉这两种较复杂的有机物而言,其内部碳原子形成的化学键结构形式较多,有 C—C, C—O, C—H, C=C, C=O 等多种化学键的结合方式,原子之间的作用力较大,所以其碳元素被激发所需的能量较高。

3 结 论

本文通过选用具有常见碳元素存在形态的 4 种化学纯粉末样品,得到其在不同激光脉冲能量下的光谱特性。实验结果表明,以单质形式存在的碳元素最易被激发,其次是以碳酸盐形式存在的碳元素,而以有机形态存在的碳元素则最难被激发,所需的激发能量最大。不同元素形态导致激光诱导击穿光谱特性差异的原因主要在于物质的化学构成,分子内部各原子之间的作用力大小的不同,化学结构越复杂,化学键键能越大的物质中碳元素被激发所需的激光能量越大。因此,对于复杂样品中含多种化学形态的碳元素则不能直接根据谱线强度和元素浓度进行定标,而需要修正化学形态的影响以提高定标的精度。

参考文献:

- [1] Bousquet B, Travaillé G, Ismaël A, et al. Development of a mobile-system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, **63**(10):1085-1090.
- [2] Gaft M, Sapir-Sofer I, Modiano H, et al. Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, **62**(12):1496-1503.
- [3] Buckley S G, Johnsen H A, Hencken K R, et al. Implementation of laser-induced breakdown spectroscopy as a continuous emissions monitor for toxic metal[J]. *Waste Management*, 2000, **20**(5-6):455-462.
- [4] Diaz Pace D M, D'Angelo C A, Bert uccelli D, et al. Analysis of heavy metals in liquids using laser induced breakdown spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, **61**(8): 1-5.
- [5] 吴金泉, 林兆祥, 宋述燕, 等. 激光大气等离子体的空间分布特性[J]. 强激光与粒子束, 2007, **19**(5):759-762. (Wu Jinqian, Lin Zhaoxiang, Song Shuyan, et al. Spatial distributions of laser-induced air plasmas. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(15):759-762)
- [6] Mao Xianglei, Chan W T, Caetano M, et al. Preferential vaporization and plasma shielding during nano-second laser ablation[J]. *Applied Surface Science*, 1996, **96-98**(2):126-130.
- [7] Margetic V, Pakulevi A, Stockhaus A, et al. A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, **55**(11):1771-1785.
- [8] Tognoni E, Palleschi V, Corsi M, et al. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: A review of the experimental approaches[J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2002, **57**(7):1115-1130.
- [9] Aaron S E, David A C, Donald D, et al. Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1996, **50**(9):1175-1181.
- [10] 谢承利, 陆继东, 李捷, 等. 激光诱导煤粉等离子体的特性研究[J]. 工程热物理学报, 2007, **28**(S2):133-136. (Xie Chengli, Lu Jidong, Li Jie, et al. Study on the property of laser-induced plasma of pulverized coal. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2007, **28**(S2):133-136)
- [11] Krasniker R, Bulatov V, Schechter I. Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(6):609-618.
- [12] David A C, Michael H E, David D B, et al. Measuring total soil carbon with laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS)[J]. *J Environ Qual*, 2001, **30**(11-12):2202-2206.
- [13] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002. (Xie Kechang. Coal structure and its reactivity. Beijing: Science Press, 2002)
- [14] 王福元, 吴正严. 粉煤灰利用手册[M]. 北京: 中国电力出版社, 1997. (Wang Fuyuan, Wu Zhengyan. The manual of the using of coal fly ash. Beijing: China Electric Power Press, 1997)
- [15] Cabalin L M, Laserna J J. Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser

operation[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 1998, **53**(5): 723-730.

- [16] 刘新锦, 朱亚飞, 高飞. 无机元素化学[M]. 北京: 科学出版社, 2005. (Liu Xinjin, Zhu Yafei, Gao Fei. Inorganic element chemistry. Beijing: Science Press, 2005)
- [17] 陆同心, 路铁群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999. (Lu Tongxin, Lu Yiqun. The principle and application of laser spectral technology. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1999)

Properties of laser-induced breakdown spectroscopy of element speciation analysis of carbon

Dong Meirong, Lu Jidong, Chen Kai, Li Ping, Yao Shunchun, Pan Shenghua, Jiang Meicheng
(College of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Four different power samples, sulfanilic acid anhydrous, soluble starch, graphite and calcium carbonate, with different content of carbon were used to determine the influence of element speciation on the properties of laser-induced spectroscopy. The spectral line of CI 247.856 nm was chosen to analyze the excitation properties of laser-induced plasma of different carbon speciations. The chemical compositions, molecular binding forces of materials on were used to account for the differences of spectral properties among different forms of carbons. The results show that the excitation energy of carbon in compound with complex structure and greater chemical bond energy requires relatively more energy.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; element speciation; carbon; chemical bond energy