

## KCl 添加剂对激光诱导土壤等离子体辐射强度的影响

陈金忠, 张琳晶, 杨少鹏, 魏艳红, 李旭, 郭庆林

河北大学物理科学与技术学院, 河北保定 071002

**摘要** 为了提高激光诱导击穿光谱技术对低含量物质成分的检测能力, 实验研究了 KCl 添加剂对土壤样品发射光谱的增强效应。利用高能量钕玻璃脉冲激光器烧蚀样品, 由组合式多功能光栅光谱仪和 CCD 数据采集处理系统记录等离子体光谱, 并通过测量光谱线的强度和 Stark 展宽分别计算了等离子体的电子温度和电子密度。实验结果证明, 随着 KCl 加入量的增加, 激光等离子体的光谱强度、信背比、电子温度和电子密度均呈现出先增大而后减小的规律。当 KCl 加入量为 15% 时, 等离子体辐射最强, 元素 Mn, Fe, 和 Ti 的谱线强度分别比无添加剂时提高了 2.23, 1.13 和 2.04 倍, 信背比分别提高了 1.33, 0.89 和 0.94 倍; 而等离子体的温度和电子密度比无添加剂时分别提高了 14% 和 38%。

**关键词** 激光诱导等离子体; 氯化钾添加剂; 光谱强度; 电子温度; 电子密度

**中图分类号:** O433.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)10-2601-05

### 引言

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)以其样品处理简单、分析速度快、需要样品量少、近似无损分析, 配合光纤传感技术可进行遥测等方面的优势, 在工业过程分析、环境监测、表面化学成像、生物医学以及星体表面成分测量等领域有着广阔的应用前景, 近年来发展迅速<sup>[1, 2]</sup>。但是 LIBS 的分析检出限、准确度和精密度仍然有待于进一步改善, 以满足科研和生产需要。

为了获得高质量的激光光谱, 进一步提高 LIBS 的检测能力, 通过优化实验条件, 选择合适的激光脉冲能量<sup>[3, 4]</sup>、改变样品烧蚀的环境气氛<sup>[5-7]</sup>、在激光等离子区外加电场<sup>[8, 9]</sup>以及采用双路激光技术<sup>[10-12]</sup>等, 均能在一定程度上提高了等离子体的辐射强度。本文通过在土壤样品中掺入 KCl 添加剂的方法, 探索了不同含量的添加剂对等离子体光谱的增强效应。

### 1 实验条件

#### 1.1 仪器及工作条件

NDZ-10 型高能量钕玻璃激光器, 输出波长 1.06  $\mu\text{m}$ , 脉冲宽度 0.7 ms, 输出能量 8.91 J, 功率密度  $2.16 \times 10^7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 重复频率 1 次/3 min。WDS-8 型组合光栅光谱仪, 光

栅条数  $1\ 200 \text{ L} \cdot \text{mm}^{-1}$ , 闪耀波长 250 nm, 波长范围 200~900 nm; 单透镜照明系统( $f=79 \text{ mm}$ ), 1:1 成像; 数据采集处理系统等。装置框图如图 1 所示。

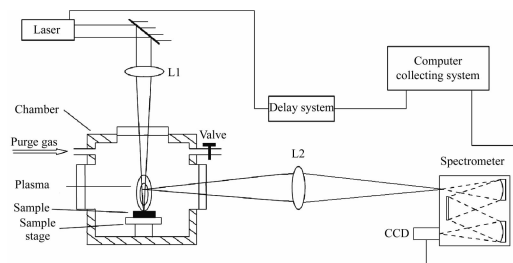


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

#### 1.2 样品制备

在国家标准土壤粉末样品(GBW-074011)中加入 KCl 光谱纯试剂, 然后置于玛瑙钵中研磨均匀, 并利用 HGY-15 型压片机将其压制成为直径为 13 mm、厚度为 1.2 mm 的片状样品, 压制条件是在 10 MPa 压强下保持 5 min。把制备的 KCl 含量分别为 5%, 10%, 15%, 20% 和 25% 的片状样品放入电热鼓风干燥箱中烘干后备用。

#### 1.3 实验方法

采用高能量钕玻璃脉冲激光器激发诱导土壤等离子体。小能量的 He-Ne 激光器配合 CCD 作为监视系统, 精确瞄准样品表面的被分析位置。样品室位于一个三维可调的平台上, 保证样品表面位于激光束最佳聚焦处。在常压下空气

收稿日期: 2009-11-10, 修订日期: 2010-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(60678006)和河北省自然科学基金项目(A2006000951)资助

作者简介: 陈金忠, 1954 年生, 河北大学物理科学与技术学院教授 e-mail: chenjinzhongcn@126.com

中,利用光谱仪采集土壤样品同一位置第二个激光脉冲产生的发射光谱<sup>[13]</sup>,实验数据取 5 次测量的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 等离子体观察

当把一束高能脉冲激光聚焦于物质表面时,通过光与物质相互作用,使被照射区域吸收激光能量,并通过热效应使物质蒸发解离,以一股发光蒸汽喷射出来,形成高温高密度等离子体。激光对靶材的烧蚀效果与激光输出特性和样品性质密切相关,这在一定程度上体现在激光诱导等离子体的形貌、颜色等方面。

为了分析比较不同含量 KCl 添加剂对激光诱导等离子体的影响,利用 B 门相机对等离子体在暗室条件下进行拍照。图 2 摘录给出了无添加剂和添加剂含量分别为 5%、15% 和 25% 时拍摄的激光诱导等离子体照片,尺寸比例约为 1:1.3。

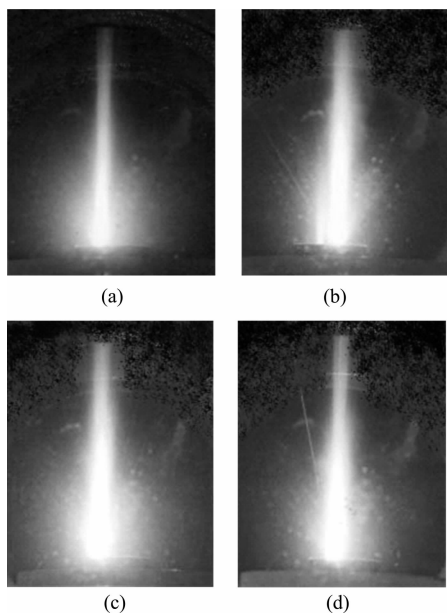


Fig. 2 Photographs of laser-induced plasma with additive at the additive content of (a)0%, (b)5%, (c)15%, and (d)25%

比较图 2 中给出的等离子体照片看出,当土壤样品中加入添加剂以后,样品表面上喷射出的等离子体火焰变高了,蒸汽羽体积变大了;特别是 KCl 含量为 15% 时的更为明显,颜色更加明亮,这为获得高强度的激光光谱奠定了基础。分析认为,主要是土壤样品中加入低沸点(1 437 °C)的添加剂以后,改变了样品的挥发性质,降低了激光对样品的烧蚀阈值,借助 KCl 的运载作用,可以使更多的样品蒸发进入等离子体,增加发光粒子的浓度,产生更强的原子发射光谱。应该指出,当添加剂含量过高时,对样品的稀释作用将逐渐显现出来,也会降低杂质元素的发射光谱强度。

### 2.2 光谱强度与信背比

从利用光谱检测物质成分的目的考虑,获得高质量的激

光等离子体光谱是降低分析检出限、提高分析准确度和精密度的基础,而光谱强度和信背比则是评价光谱质量的重要指标。为了考查 KCl 添加剂对激光诱导土壤等离子体发射光谱的影响,实验记录了 340~380 nm 波段的光谱,如图 3 所示。通过测元素谱线 Mn I 360.849 nm, Fe I 363.146 nm 和 Ti II 368.520 nm 的强度和信背比,描述激光光谱随不同添加剂含量的变化规律。图 4 给出了 5 次实验数据取平均后绘制的曲线。

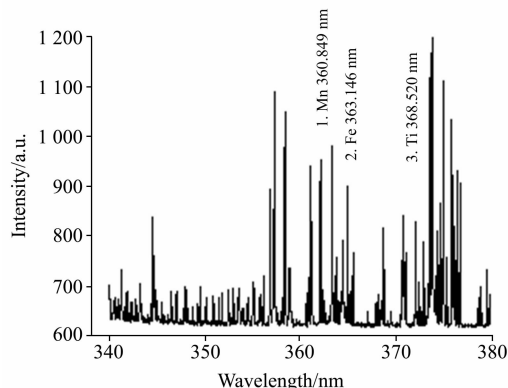


Fig. 3 Emission spectrum of laser plasma at the additive content of 5%

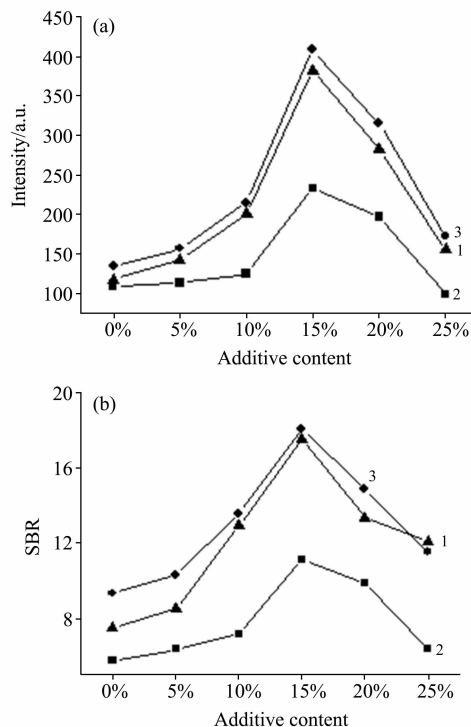


Fig. 4 Intensity (a) and Signal-to-Background Ratio (b) of the observation lines under the conditions of different additive content

1: Mn; 2: Fe; 3: Ti

从图 4(a)可以看出,光谱强度随着添加剂含量的增加呈现出先增大后减小的变化趋势,当 KCl 含量 $\leq 10\%$ 时,光谱

强度增强缓慢, 超过 10% 以后有一快速增长, 在 15% 有最大值, 然后逐渐减小。光谱强度的这种变化规律与观察激光诱导等离子体照片的结果相一致。例如, 对于元素 Mn, Fe 和 Ti 在添加剂含量为 15% 时的谱线强度比无添加剂时分别提高了 2.23, 1.13 和 2.04 倍, 这对于完成低含量元素的光谱检测任务具有重要意义。

从图 4(b) 可以看出, 光谱信背比随添加剂含量的变化规律与光谱强度的类似, 也是在 KCl 含量为 15% 时有最佳效果。计算表明, 在添加剂含量为 15% 时元素 Mn, Fe 和 Ti 的光谱信背比是无添加剂时的 2.33, 1.89 和 1.94 倍, 这有利于降低光谱分析检出限, 提高分析准确度。

### 2.3 样品烧蚀质量

在确定的激光输出能量条件下, 激光对靶物质的烧蚀量大小关系到等离子体中发光粒子数的多少, 在一定程度上决定了发射光谱强度的大小。为了考查 KCl 添加剂对烧蚀质量的影响, 把激光烧蚀样品形成的熔坑近似视为圆锥形, 由金相显微镜测得熔坑尺寸后, 按公式  $m = (1/3)\pi(d/2)2hp$ , 计算得出一个激光脉冲烧蚀的样品质量, 如表 1 所示。

Table 1 Ablated mass of soil samples

添加剂含量	0	5%	10%	15%	20%	25%
烧蚀质量/mg	0.3	1.5	3.5	4.1	3.2	1.9

从表 1 看出, 随着样品中添加剂含量的增加, 激光对样品的烧蚀量也渐渐增大, 在添加剂含量为 15% 时达到了最大, 而后减小。样品烧蚀质量随添加剂含量的这种变化规律与光谱强度的变化规律是吻合的。

## 3 等离子体参数测量

电子温度和电子密度是决定谱线强度的重要参量。因此, 对激光诱导等离子体的电子温度和电子密度进行测量, 有助于进一步了解等离子体辐射强度增强的机理。

### 3.1 电子温度测量

电子温度  $T_e$  是表征等离子体基本特性的重要参数之一。激光等离子体在演化过程中处于局部热平衡状态, 因此可以用等离子体发射光谱的一组谱线, 即通过测量谱线的相对强度, 用 Boltzmann 图方法求出电子温度。在实验中, 选用了 Fe 原子的 5 条发射谱线来测定光源温度, 波长及相关参数如表 2 所示。由测得的谱线强度绘制  $\ln(I\lambda/gA) \sim E_k$  曲线。温度曲线如图 5 所示。

Table 2 Spectra parameters of the five spectral lines for Fe atom

波长/nm	激发能量/cm <sup>-1</sup>	跃迁概率 $g_k$	统计权重 $A_k(10^7 \text{ s}^{-1})$
340.746	46 889.143	9	5.8
362.146	49 604.415	11	5.1
356.538	35 767.561	9	3.8
349.058	29 056.320	7	2.5
364.784	34 782.416	11	4.2

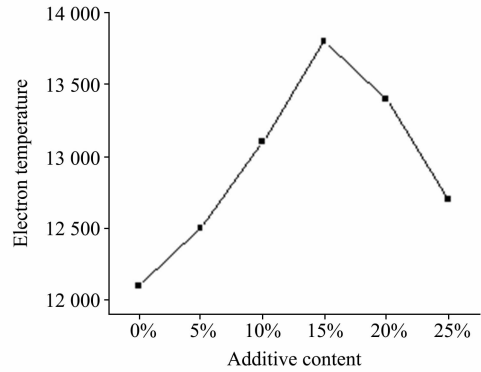


Fig. 5 Electron temperature of plasma under the conditions of different additive content

从图 5 可以看出, 随着样品中添加剂含量的增加, 激光等离子体的电子温度在增到某个数值时出现饱和, 随后降低; 在 KCl 含量为 15% 时温度最高, 比无添加剂时提高了 1 700 K。等离子体温度的这种变化规律与光谱强度的类似, 表明不同含量的样品添加剂对光源激发条件有着不同影响。所以, 适量的样品添加剂可以产生更高的激光等离子体温度, 提高了对样品元素的激发能力, 有利于获得更强的原子发射光谱。

### 3.2 电子密度测量

在等离子体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  $N_e$ , 因此电子密度也是表征激光诱导等离子体特性的重要参量之一。电子密度一般是用测得的中性原子或带一电荷离子的特征谱线的 Stark 展宽来计算<sup>[14]</sup>, 相关公式为

$$\Delta\lambda_{1/2} = [1 + 1.75 \times 10^{-4} N_e^{1/4} \alpha(1 - 0.068 N_e^{1/6} T_e^{-1/2})] \times 10^{-16} \omega N_e \quad (1)$$

由于上式对温度变化不敏感, 有些文献也用下面的公式来计算电子密度<sup>[15]</sup>

$$\Delta\lambda_{1/2} = \frac{2\omega N_e}{10^{16}} \quad (2)$$

其中,  $\omega$  为电子碰撞半宽度<sup>[16]</sup>, 单位为 nm;  $N_e$  为电子密度, 单位为  $\text{cm}^{-3}$ ;  $\Delta\lambda_{1/2}$  为峰值半宽, 通过 Lorentz 线性拟合获得<sup>[17]</sup>, 单位为 nm。本实验也用此式由 Na 谱线 (波长 363.127 nm) 计算了电子密度值, 如表 3 所示。

Table 3 Electron density under the conditions of different additive content

Na II (363.127 nm)	峰值半宽/nm	电子密度/( $10^{17} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
不含添加剂	0.022 5	1.092
5%	0.027 9	1.354
10%	0.030 4	1.475
15%	0.031 2	1.514
20%	0.029 5	1.432
25%	0.027 3	1.325

由表 3 可以看出, 随着添加剂含量的增加, 激光等离子体中电子密度在增大, 这一方面是由于易挥发、高吸收 KCl

的加入提高了激光与靶物质的热耦合效率,使样品烧蚀量增大;另一方面是激光场中自由电子对后续激光能量的逆韧致吸收,使得等离子体的  $T_e$  和  $N_e$  均随着 KCl 含量的增加而提高。例如,添加剂含量为 15% 时的  $N_e$  比无添加剂时提高了  $0.422 \times 10^{17} \cdot \text{cm}^{-3}$  (约 40%)。然而,当等离子体核心电子密度过高时,对激光束的屏蔽作用将显现出来,不透明的蒸气羽使得后续激光能量难以入射到靶面,所以 KCl 含量再增加,则样品蒸发量减小,  $T_e$  和  $N_e$  降低,光谱强度减弱<sup>[18]</sup>。

## 4 结束语

实验结果表明,在土壤粉末样品中加入适量的 KCl 添加剂以后,能够明显改善激光对样品的蒸发和激发条件,获得了更高的激光等离子体光谱强度和信背比。通过测量样品烧蚀量、电子温度和电子密度,较好地解释了样品中加入添加剂以后激光诱导等离子体光谱增强的机理。这种简便易行的方法有望推广到粉末取样的各种物质成分的激光诱导击穿光谱检测中。

## 参 考 文 献

- [1] YUAN Hong-xing, CHEN Mu-wang, LÜ Gang(元洪兴,陈木旺,吕刚). *Laser Journal(激光杂志)*, 2006, 27(4): 29.
- [2] WANG Jian-wei, ZHANG Na-zhen, HOU Ke-yong, et al(王建伟,张娜珍,侯可勇,等). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2008, 20(718): 1165.
- [3] Ball A J, Hohreiter V, Hahn D W. *Appl. Spectrosc.*, 2005, 59(3): 348.
- [4] Snyder M L, Scaffidi J, Angel S M, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2006, 60(7): 786.
- [5] Kurniawan K, Kagawa K. *Appl. Spectrosc. Reviews*, 2006, 41(2): 99.
- [6] Abdulmadjid S N, Suliyanti M M, Kurniawan K H, et al. *Appl. Phys.*, 2006, B82: 161.
- [7] CHEN Dong, LIU Wen-qing, LI Hong-bin, et al(陈东,刘文清,李宏斌,等). *Chinese Journal of Lasers(中国激光)*, 2005, 32(10): 1353.
- [8] CHEN Wen, LU Ji-dong, YU Liang-ying, et al(陈文,陆继东,余亮英,等). *Journal of Applied Optics(应用光学)*, 2006, 27(3): 216.
- [9] XUE Si-min, CHEN Guan-ying, SU Mao-gen, et al(薛思敏,陈冠英,苏茂根,等). *Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报)*, 2006, 23(1): 39.
- [10] Scaffidi J, Pearman W, Carter J C, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2006, 60(1): 65.
- [11] Pete L, Noll R. *Appl. Phys.*, 2007, 86(1): 159.
- [12] Ahmed R, Baig M A. J. *Appl. Phys.*, 2009, 106: 033307.
- [13] CHEN Jin-zhong, ZHANG Xiao-ping, GUO Qing-lin, et al(陈金忠,张晓萍,郭庆林,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2009, 29(2): 483.
- [14] LU Tong-xing, ZHAO Xian-zhang, CUI Zhi-feng(陆同兴,赵献章,崔执凤). *Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报)*, 1994, 11(2): 39: 120.
- [15] Cabalin L M, Romero D, García C C, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, 372(2): 352.
- [16] Griem H R. *Plasma Spectroscopy*. New York: McGraw-Hill, 1964. 375.
- [17] Fledderman C B, Beberman J H, Verdeyen J T. *Appl. Phys.*, 1985, 58(3): 1344.
- [18] SUN Cheng-wei(孙承伟). *Laser Radiation Effects(激光辐射效应)*. Beijing: National Defense Industry Press(北京:国防工业出版社), 2002. 72.

## Effect of KCl Additive on Laser-Induced Soil Plasma Radiation

CHEN Jin-zhong, ZHANG Lin-jing, YANG Shao-peng, WEI Yan-hong, LI Xu, GUO Qing-lin  
College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

**Abstract** In order to improve laser-induced breakdown spectroscopy for low-level elements testing capability, the enhancement effects of KCl additive on the emission spectra of soil samples were studied. The laser spectrum analytical system is composed of a high-energy neodymium glass laser ablating samples, a multifunctional and automatic scanning spectrometer, and a CCD data acquisition system recording plasma spectra. The electron temperature and electron density of plasmas were calculated by measuring spectral line intensity and stark broadening respectively. The experimental results showed that with the increase in the KCl additive, the spectral intensity, signal-to-background ratio, the electron temperature and the electron density all went up firstly and then down. When 15% KCl was added, the radiation intensity of plasma reached the maximum value, the spectral lines in-

tensity of element Mn, Fe, and Ti increased by 2.23, 1.13 and 2.04 than that without additive respectively, the spectral signal-to-background ratio increased by 1.33, 0.89 and 0.94 times respectively; while the electron temperature and electron density of plasmas were heightened by 14% and 38% respectively.

**Keywords** Laser-induced plasma; KCl additive; Spectrum intensity; Electron temperature; Electron density

(Received Nov. 10, 2009; accepted Feb. 20, 2010)

## 《光谱学与光谱分析》2011 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊, 国内统一刊号: CN 11-2200/O4, 国际标准刊号: ISSN 1000-0593, CODEN 码: GYGFED, 国内外公开发刊, 大 16 开本, 288 页, 月刊; 是中国科协主管, 中国光学学会主办, 钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版, 每期售价 40.00 元, 全年 480 元; 国内邮发代码 82-68, 国外发行代码 M905。刊登主要内容: 激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊, 中国科协优秀科技期刊, 中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊, 中国科技论文统计源刊, “中国科学引文数据库”, “中国物理文摘”, “中国学术期刊文摘”, 同时被国内外的 CSCD, SCI, AA, CA, Ei, PJK, MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息, 中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告(广告经营许可证: 京海工商广字第 8094 号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅, 若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址: 北京市海淀区学院南路 76 号, 光谱学与光谱分析期刊社 邮政编码: 100081

联系电话: 010-62181070, 62182998

电子信箱: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com

网 址: <http://www.gpxygpfx.com>