

doi:10.3788/gzxb20154405.0530001

样品温度对激光诱导土壤等离子体辐射特性的影响

陈金忠,王敬,宋广聚,李旭,王颖,滕枫

(河北大学 物理科学与技术学院 河北省光电信息材料重点实验室,河北 保定 071002)

摘 要:为了研究样品温度对激光诱导等离子体辐射特性的影响,以国家标准土壤样品为靶,在空气中利用波长为 1 064 nm 的 Nd:YAG 纳秒脉冲激光烧蚀不同温度($\leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)下的片状样品,测量了激光诱导等离子体的发射光谱强度和信噪比,计算了光谱分析检出限和信号的测量准确度.实验结果表明,当能量为 200 mJ 时,随着样品温度的升高,等离子体辐射逐渐增强,并且在样品温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值.计算表明,元素 Al、Mg、Ba 和 Fe 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 样品温度时的光谱线强度比室温条件下分别提高了 67%、58%、61% 和 52%,信噪比分别增大了 41%、51%、28% 和 38%,且元素分析检出限和光谱信号稳定性均有改善.升高样品温度有利于改善激光光谱的质量.

关键词:激光诱导击穿光谱;样品温度;光谱强度;信噪比;检出限

中图分类号:O433.2

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2015)05-0530001-5

The Effect of Sample Temperature on the Laser-induced Plasma Radiation Characteristics

CHEN Jin-zhong, WANG Jing, SONG Guang-ju, LI Xu, WANG Ying, TENG Feng

(Hebei Key Lab of Optic-electronic Information and Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract: In order to investigate the influence of sample temperature on the radiation characteristic of laser induced plasma, the target prepared from the national standard soil samples was ablated in air by a Nd:YAG nanosecond pulse laser with wavelength 1 064 nm under different temperatures ($T_s \leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$). The line intensity and signal-to-noise ratio of spectrum were measured, the detection limit of analytical spectroscopy and the accuracy of signal measurement were calculated. The experimental results show that, with the increase of sample temperature under the condition of laser energy for 200 mJ, plasma radiation increases and reaches the maximum at the sample temperature of $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Calculations show that compared with that of the room temperature, the spectrum line intensities of Al, Mg, Ba and Fe increased by 67%, 58%, 61% and 52% respectively, and the spectral signal-to-noise ratios increased by 41%, 51%, 28% and 38% respectively. The detection limit of analytical elements and the stability of spectral signal were improved. Obviously, the rise of the sample temperature can effectively enhance the quality of the laser spectrum.

Key words: Laser-induced breakdown spectroscopy; Sample temperature; Spectral intensity; Signal-to-noise ratio; Limit of detection

OCIS Codes: 300.2140;300.6210;300.6365

0 引言

激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是一种依据原子发射光谱进

行物质成分检测的方法,是激光技术在分析科学领域中的重要应用之一. LIBS 技术具有样品预处理简单、仪器操作方便、可完成实时在线检测、能够应对恶劣环境下作业等独特优势^[1],已经应用于环境污染监

基金项目:国家自然科学基金(No. 61205180)、河北省自然科学基金(No. A2006000951)和中西部提升综合实力计划项目资助

第一作者:陈金忠(1954-),男,教授,主要研究方向为激光等离子体光谱技术. Email: chenjinzhongcn@126.com

通讯作者:李旭(1978-),男,高级实验师,博士,主要研究方向为激光等离子体光谱技术. Email: hedawangjing@126.com

收稿日期:2014-11-18;录用日期:2015-02-12

<http://www.photon.ac.cn>

测^[2-3]、农业土壤分析^[4-6]、冶金分析^[7-8]、生物医学^[9]、空间探测^[10]等诸多领域。然而,进一步提高 LIBS 技术的检测灵敏度,增强对样品中低含量成分的检测能力,是目前的研究热点之一^[11]。Banerjee 等^[12]利用输出波长为 800 nm 的 Ti:Sapphire 飞秒激光烧蚀样品,通过监测不同烧蚀深度的等离子体辐射情况,发现样品表面形成的等离子体辐射信号强度要远高于较深处的,证明飞秒 LIBS 技术适合于表面污染物的高灵敏度检测。Jiang 等^[13]用双激光脉冲作用标钢样品,一个脉冲(200 mJ/15 ns)用于烧蚀样品产生等离子体,另一脉冲(665 mJ/6 ns)对激光诱导等离子体进行再加热,明显提高了激光光谱的信号强度。Chen 等^[14]利用平面反射镜装置在空间上约束激光等离子体,测量表明,光谱线强度和信噪比得到大幅度提高,降低了元素分析检出限。

对分析样品进行加热来提高激光等离子体辐射强度是一种简便易行的方法。Eschlböck-Fuchs 等^[11]采用对固体样品升高温度的手段,通过高速摄影研究了激光等离子体羽的体积和亮度随样品温度增加的情况,并采用无校准方法半定量检测了样品中氧化物成分。Sanginés 等^[15]采用双激光脉冲作用于不同温度的铝基合金样品上,升高样品温度时测得激光诱导等离子体的光谱强度有明显增强。计算表明,随样品温度的升高,激光对样品的烧蚀量增大,用以说明了光谱强度增强的原因。但是,以前的工作尚未研究光谱信噪比、元素分析检出限、光谱信号测量准确度等随样品温度的变化。本文以土壤样品为实验对象,通过加热样品,测量比较了不同样品温度条件下激光诱导等离子体的光谱强度和信噪比,研究了元素分析检出限和光谱信号稳定性。

1 实验部分

1.1 实验仪器

仪器装置如图 1,实验采用北京海润创达激光技术有限公司生产的 SQ-II 型 Nd:YAG 脉冲激光器(波长 1 064 nm,脉宽 10 ns,能量 0~700 mJ),输出激光

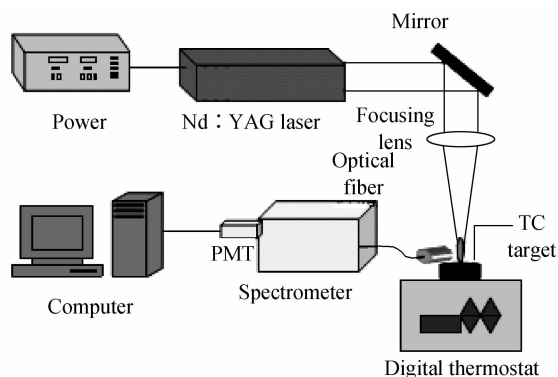


图 1 LIBS 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS experimental setup

采用一个 $f=100$ mm 的石英透镜聚焦至样品表面,激发产生等离子体。等离子体发光经光纤引入到由北京光学仪器厂生产的 WP-2L 型光栅单色仪(光栅刻线 1 200 条/mm,闪耀波长 300 nm,色散率 0.45 nm/mm,工作光谱区 200~800 nm),通过日本滨松公司生产的 IP28 型光电倍增管(灵敏波长 340 nm,阴极灵敏度 $40 \mu\text{A}/\text{lm}$,工作光谱区 185~650 nm)将光信号转换成电信号,最后到计算机应用专门的光谱软件进行处理。将土壤圆片放置在 ET-200 型恒温加热台上进行升温并保持样品温度。实验过程中,样品温度通过一个数显热电偶(Thermocouple)来监控。

1.2 样品制备

实验用国家标准土壤粉末(GBW-07411)为待测样品,把少量饱和蔗糖溶液加入其中混匀黏合,然后由 FW-4A 型粉末压片机在 16 MPa 压强下维持 5 min,压制成药片状(直径 13 mm、厚度 3 mm),放入 GZX-9070MBW 型数显鼓风干燥箱中 60°C 下烘干后备用。

1.3 操作条件

把圆片状样品放置在恒温加热台上,在空气中将激光束通过 $f=100$ mm 的石英透镜聚焦于样品上,焦点在样品表面下方 6 mm 处。所用激光能量为 200 mJ,重复频率为 10 Hz,单次采集等离子体发射光谱时间为 21 s。为了简化实验条件,促进 LIBS 技术的广泛应用,实验中未考虑光谱探测延迟。实验数据是五次测量求平均值。

2 结果与讨论

2.1 激光诱导等离子体

在纳秒激光与样品材料相互作用的过程中,因为电子-晶格加热需要的时间是 10^{-12} s,比脉冲持续时间短得多,所以热效应支配对样品的电离过程,即激光能量熔化和气化样品,并且在高温下电离原子。激光激发样品形成等离子体的过程取决于激光输出特性、环境条件和样品的种类。激光诱导等离子体羽的形状和大小的改变,在一定程度上能够定性说明等离子体的辐射特性。为了研究样品温度变化对等离子体辐射强度的影响,本实验在暗室条件下,利用佳能 500D 型数码相机拍摄了不同样品温度下的等离子体照片,如图 2,物像比例为 1:1.4。

比较图 2 中等离子体像可以看出,在其他实验条件不变时随着样品温度的升高,等离子体的体积逐渐变大,这说明升高样品温度有利于激光对样品物质的烧蚀,促使更多的样品进入等离子体中,能够增加待测样品原子的数目。另一方面,等离子体体积的增大,也会改变等离子体的特性参量,有利于样品物质的原子化和激发,提高等离子体的发光强度(从样品表面对等

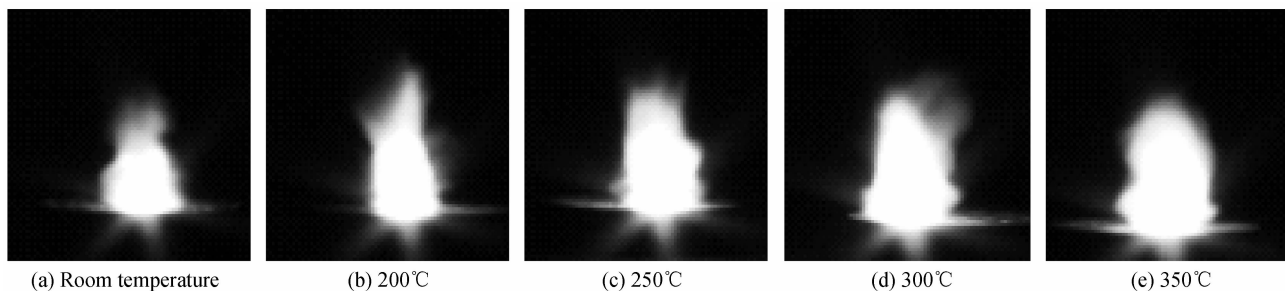


图2 不同样品温度条件下的等离子体照片

Fig. 2 The plasma photos under different sample temperature

离子体发光的反射亮度可见一斑),这些都为增强激光诱导土壤等离子体的发射光谱强度创造了有利条件.

2.2 等离子体发射光谱

从记录的激光诱导等离子体发射光谱可以看出,升高样品温度能够明显提高谱线强度,这里摘录给出了元素 Mg 的谱线,如图 3.

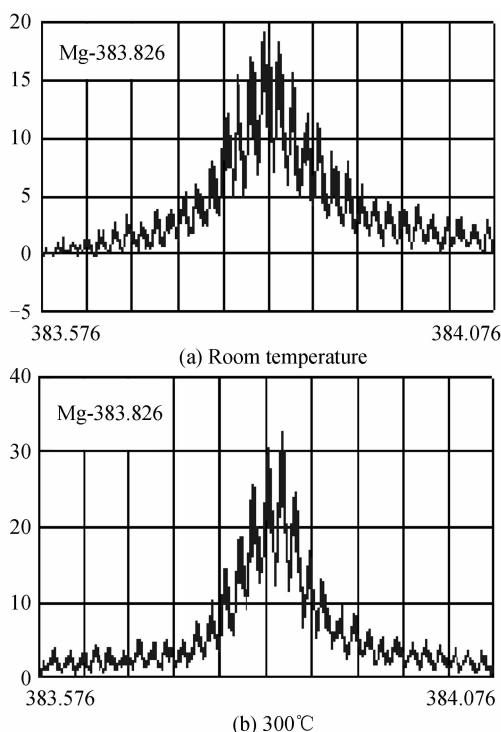


图3 室温和 300°C 条件下 Mg 的谱线

Fig. 3 Spectral lines of Mg under the condition of room temperature and 300°C

为了定量地描述等离子体的光谱强度与样品温度的关系,本实验选择分析元素谱线 Fe I 430. 791 nm (能级 $3d^7(^4F)4s-3d^7(^4F)4p$ 的跃迁)、Al I 396. 152 nm (能级 $3s^23p-3s^24s$ 的跃迁)、Ba I 455. 403 nm (能级 $6s-6p$ 的跃迁)和 Mg I 383. 826 nm (能级 $3s3p-3s3d$ 的跃迁)作为分析谱线,分别在样品处于室温、200°C、250°C、300°C 和 350°C 的条件下,测量并绘制了激光等离子体发射光谱强度和信噪比 (Signal-to-Noise Ratio, SNR) 随样品温度变化的曲线,见图 4.

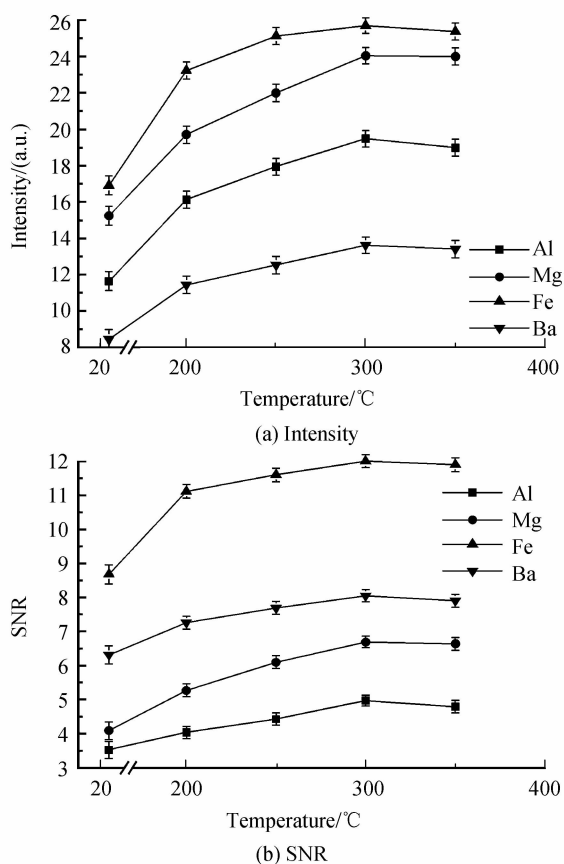


图4 不同样品温度条件下的光谱强度和信噪比

Fig. 4 The spectral intensity and SNR under different sample temperature

由图 4 看出,激光等离子体的发射光谱强度和信噪比随着土壤样品温度的上升而逐渐增大,并且在 300°C 时达到最大值,其后基本处于饱和状态. 计算得知,分析元素 Al、Mg、Ba 和 Fe 在 300°C 样品温度时的谱线强度要比室温下的分别提高了 67%、58%、61% 和 52%,光谱信噪比增大了 41%、51%、28% 和 38%,明显提高了激光光谱的质量. 测量结果与前边对等离子体像的观察分析结论一致,这为改善 LIBS 技术的检测灵敏度,降低元素分析检出限奠定了基础.

2.3 元素分析检出限

元素分析检出限是衡量一种光谱检测方法的重要

指标之一,体现了在一定实验条件下用 LIBS 技术检测土壤样品中低含量元素的能力,即能够检测的元素最小含量.根据国际理论和应用化学协会(IUPAC)的规定^[16],元素分析的检出限(Limit Of Detection, LOD)的计算公式为: $LOD=K \cdot S_b/S$,其中 S_b 是对光谱背景信号进行多次测量的标准偏差, S 是校正曲线的斜率, K 是与置信度有关的常量,对于光谱定量分析一般取 K 值为 3,相应的置信度为 99.16%.通过采用 5 个标准样品的数据拟合得到校正曲线的斜率,以及多次重复实验测量得到分析谱线背景信号的标准偏差,计算得出了样品温度分别为室温和 300℃ 时的元素分析检出限,如表 1 所示.

表 1 分析元素检出限
Table 1 The LOD of analytical elements

Element	LOD/%	
	Room temperature	300℃
Al	0.021	0.015
Mg	0.018	0.012
Fe	0.042	0.033
Ba	0.032	0.023

从表 1 可以看出,分析元素 Al、Mg、Ba 和 Fe 的检出限均得到了一定程度的改善,这对于检测土壤样品中低含量成分有意义.

2.4 信号稳定性

在 LIBS 技术的应用过程中,光谱信号的稳定性是提高光谱数据测量准确度的基础,是改善元素的光谱定量分析准确度的重要条件.为了研究升高样品温度对光谱信号稳定性的影响,在确定的实验条件下,重复 20 次平行实验,测量光谱线强度并计算得出强度数据的相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD),结果如表 2.比较表 2 中数据看出,适当升高样品温度以后,能够在一定程度上改善光谱数据的测量精密密度,这有利于提高 LIBS 技术的定量分析准确度.

表 2 光谱数据的相对标准偏差
Table 2 The RSD of spectral data

Element	RSD/%	
	Room temperature	300℃
Al	6.26	5.74
Fe	4.27	3.65
Mg	3.69	3.14
Ba	6.06	5.23

2.5 样品烧蚀质量

一般情况下,升高样品温度会增大激光对样品的烧蚀质量.为了定量地描述激光单脉冲所蒸发的土壤样品的多少,采用 210 个激光单脉冲烧蚀样品,并通过电子天平称量样品被烧蚀前后的质量,其差值除以激光脉冲总数,便得到激光单脉冲对样品的烧蚀质量.不同样品温度下激光单脉冲对样品的烧蚀质量见表 3.

表 3 样品烧蚀质量
Table 3 The ablation mass of sample

Temperature/℃	Room temperature				
	200	250	300	350	
Total ablation mass/mg	4.1	5.4	6.3	7.3	7.4
Monopulse ablation mass/ 10^{-2} mg	1.95	2.57	3	3.48	3.52

从表 3 看出,随着样品温度的上升,激光单脉冲对样品物质的烧蚀质量增加较快,这就意味着等离子体中样品粒子浓度增加较快,这是提高激光诱导土壤等离子体发射光谱强度的重要条件.在样品温度达到 300℃ 以后,烧蚀质量基本不再增加.

分析认为,当样品温度上升到 300℃ 以后,由于在较大的等离子体体积范围内,后沿激光脉冲能量被样品蒸发物尤其是尘粒的反射、散射和吸收所消耗^[11],激光能量密度降低,所以激光对样品的烧蚀质量趋于饱和,这种变化规律的拐点会因样品种类而异.

3 结论

随着农药、化肥的过多施用和工业“三废”的过度排放等原因,我国土壤污染问题越来越严重,直接威胁到粮食安全和人们的身体健康.所以,深入研究土壤成分的快捷检测方法具有重要意义.实验结果表明,适当升高土壤样品温度,有利于增加激光对样品物质的烧蚀质量,这是改善等离子体发射光谱质量的主要原因,能够增强 LIBS 技术对土壤样品中低含量元素的检测能力.

参考文献

- [1] ZHENG Pei-chao, LIU Hong-di, WANG Jin-mei, *et al.* Influences of laser pulse energy on physical characteristics of laser-induced aluminum alloy Plasma [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(9): 0914003.
郑培超, 刘红弟, 王金梅, 等. 激光脉冲能量对激光诱导铝合金等离子体物理特性的影响[J]. *光子学报*, 2014, **43**(9): 0914003.
- [2] ELSAYED K, IMAM H, HARFOOSH A, *et al.* Design and construction of Q-switched Nd:YAG laser system for LIBS measurements[J]. *Optics and Laser Technology*, 2012, **1**(44): 130-135.
- [3] MARTIN M Z, LABBE N, ANDREET N, *et al.* High resolution applications of laser-induced breakdown spectroscopy for environmental and forensic applications[J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2007, **62**(12):1426-1432.
- [4] YUAN L, BRUNO B, MATTHIEU B, *et al.* Improvement of the sensitivity for the measurement of copper concentrations in soil by microwave-assisted laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2012, **73**(7): 89-92.
- [5] SINGH J P, THAKUR S N. Laser-induced breakdown spectroscopy [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2007.
- [6] MORGAN S, AMY J. Preliminary correlations of feature strength in spark-induced breakdown spectroscopy of bioaerosols with concentrations measured in laboratory analyses [J]. *Applied Optics*, 2010, **49**(13): 101-109.

- [7] CHEN Xing-long, DONG Feng-zhong, WANG Jing-ge, *et al.* Slag quantitative analysis based on PLS model by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(9): 0930002.
陈兴龙,董凤忠,王静鸽,等. PLS算法在激光诱导击穿光谱分析炉渣成分中的应用[J]. *光子学报*, 2014, **43**(9): 0930002.
- [8] CHEN Jin-zhong, MA Rui-ling, WANG Jing, *et al.* Detection of the elements Mn and Ni in a steel sample by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(12): 1214001-5.
陈金忠,马瑞玲,王敬,等. 激光诱导击穿光谱技术测定钢样品中元素 Mn 和 Ni[J]. *光子学报*, 2014, **43**(12): 1214001-5.
- [9] HAIDER A F, KHAN Z H. Determination of Ca content of coral skeleton by analyte additive method using the LIBS technique [J]. *Optics & Laser Technology*, 2012, **6**(44): 1654-1659.
- [10] PAVLOV S G, SCHRODER S, RAUSCHENBACH I, *et al.* Low-energy laser induced breakdown spectroscopy for insitu space missions to solar system bodies without atmospheres [J]. *Planetary and Space Science*, 2012, **71**(1): 57-63.
- [11] ESCHLBOCH-FUCHSA S, HASLINGERA M J, HINTERREITER A, *et al.* Influence of sample temperature on the expansion dynamics and the optical emission of laser-induced plasma [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2013, **87**(1): 36-42.
- [12] BANERJEE S P, FEDOSEJEVS R. Single shot depth sensitivity using femtosecond laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2014, **92**(1): 34-41.
- [13] JIANG X, HAYDEN P, LAASCH R, *et al.* Inter-pulse delay optimization in dual-pulse laser induced breakdown vacuum ultraviolet spectroscopy of a steel sample in ambient gases at low pressure [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2013, **86**(1): 66-74.
- [14] CHEN J Z, BAI J N, SONG G J, *et al.* Enhancement effects of flat-mirror reflection on plasma radiation [J]. *Applied Optics*, 2013, **52**(25): 6295-6299.
- [15] SANGINES R, SOBRAL H, ALVAREZ-ZAUCO E. The effect of sample temperature on the emission line intensification mechanisms in orthogonal double-pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2012, **68**(1): 40-45.
- [16] VESTIN F, RANDELIUS M, BENGTSON A. Laser-induced breakdown spectroscopy applied on low-alloyed zinc samples [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, **65**(8): 721-726.