

文章编号: 0258-7025(2009)11-2882-06

# 激光诱导击穿固体样品中金属元素光谱的实验研究

李 捷<sup>1</sup> 陆继东<sup>1,3</sup> 林兆祥<sup>2</sup> 谢承利<sup>1</sup> 刘林美<sup>2</sup> 姚顺春<sup>3</sup> 李鹏艳<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; <sup>2</sup> 中南民族大学激光光谱实验室, 湖北 武汉 430074)  
<sup>3</sup> 华南理工大学电力学院, 广东 广州 510640

**摘要** 激光诱导击穿样品产生的等离子体寿命通常在微秒量级,对其时间演化过程进行了解有利于优化信号采集。定标曲线是定量分析的基础,并且与测量灵敏度和准确度密切相关。采用聚焦的脉冲激光束击穿样品形成等离子体,其发射光谱由中阶梯光栅光谱仪分光,并由增强型电荷耦合器件(ICCD)进行光电探测采集。为了实现金属元素的激光诱导击穿光谱(LIBS)测量,在石墨中分别加入 Ca, Al, Na, K 等元素制成片状实验样品,利用实验装置进行了系统的激光诱导击穿光谱探测研究。应用 ICCD100 ns 光学门宽的时间分辨率,通过实验得到了等离子体的时间演化特性曲线,分析了激光击穿固体样品后各待测元素的演化过程。根据含有不同浓度的同种元素样品的 LIBS 实验结果,归纳出各元素浓度与谱线强度的定标曲线,且大多数定标曲线的线性拟合相关度较高。同一元素不同波长的谱线,其定标曲线的斜率不同,对其差异进行了分析。

**关键词** 光谱学; 时间演化; 激光诱导击穿光谱; 金属元素; 定标曲线

中图分类号 O657.3 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093611.2882

## Experimental Analysis of Spectra of Metallic Elements in Solid Samples by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Li Jie<sup>1</sup> Lu Jidong<sup>1,3</sup> Lin Zhaoxiang<sup>2</sup> Xie Chengli<sup>1</sup> Liu Linmei<sup>2</sup> Yao Shunchun<sup>3</sup> Li Pengyan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

<sup>2</sup> Laboratory for Laser Spectrum Research, South-Central University for Nationalities, Wuhan, Hubei 430074, China

<sup>3</sup> Power Electric College, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China

**Abstract** The life of laser-induced plasma is usually in the  $\mu\text{s}$  region, and it is necessary to study the temporal evolution of the plasma in order to optimize the signal detection. Calibration curve is the basis of quantitative analysis, which closely relates to the sensitivity and accuracy. The plasmas were induced by a focused, pulsed laser. The emission spectra of plasmas were then dispersed by an Echelle spectrograph and detected by an intensified charge-coupled device (ICCD). Graphite was the major constituent of the sample, and Ca, Al, Na, K elements were added to pellet the sample respectively. The spectra including the emission lines of Ca, Al, Na, K elements were presented. The temporal evolution curves of the plasmas were obtained via the experimental system of using the gating periods of 100 ns of ICCD. The calibration curves of the lines intensities were obtained. The calibration curves were also analyzed, whose slope are different for the spectra line of the same element of the sample at different wavelength.

**Key words** spectroscopy; temporal evolution; laser-induced breakdown spectroscopy; metallic elements; calibration curve

## 1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种新型的元素

分析技术,具有灵敏度高、快速、可多元素同时测量等优点,已越来越广泛地被国内外学者所关注<sup>[1~5]</sup>。

收稿日期: 2008-12-09; 收到修改稿日期: 2009-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(50576029, 50846041)资助课题。

作者简介: 李 捷(1982—),男,博士研究生,主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域应用方面的研究。

E-mail: jeff\_lee@foxmail.com

导师简介: 陆继东(1957—),男,教授,博士生导师,主要从事热能清洁转化过程优化等方面的研究。

E-mail: jdlu@mail.hust.edu.cn(通信联系人)

采用聚焦的高能激光脉冲直接击中样品表面形成等离子体,对等离子体发射光谱进行探测可同时获得样品中的所有元素种类和含量的信息。

激光诱导等离子体寿命比较短,一般是微秒量级,在等离子体形成初期,主要形成大比例的连续辐射,将代表元素特性的原子(离子)谱线淹没。避免连续辐射的干扰、选择有用的原子(离子)谱线是 LIBS 测量的基础。这就需要了解激光击穿固体样品后等离子体的演化过程,因而对原子(离子)谱线和连续辐射的时间演化曲线进行分析则十分重要。Fisher 等<sup>[6]</sup>对等离子体时间演化过程进行了研究,以有助于合理采集等离子体信号,优化分析测量。定量分析是使用 LIBS 技术最主要的目的,但是光谱的定量分析则要比定性分析困难得多。Cremers 等<sup>[7]</sup>认为 LIBS 定量分析的关键在于选择合适的定标方法和定标物质。目前常用的 LIBS 定量方法是定标曲线,很多学者进行了大量的研究工作。Capitelli 等<sup>[8]</sup>通过建立定标曲线对土壤中的 Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn 元素进行了定量分析。对于不同的测量物质和元素,需要建立相应的定标曲线。如何通过定标曲线得到较高的测量准确度和灵敏度,是国内外学者关心的一个问题。本文针对等离子体时间演化过程和 LIBS 测量准确度、灵敏度等内容进行了实验研究。

## 2 实验介绍

### 2.1 实验装置

实验系统如图 1 所示,主要包括 Nd:YAG 脉冲激光器(Spectra-Physics, 型号 Quanta-Ray PRO290)、中阶梯光栅光谱仪(Andor, 型号 Mechelle5000)、增强型电荷耦合器件(Intensified Charge Coupled Device, ICCD, Andor, 型号 DH734)、数字延迟/脉冲信号发生器(Stanford Research System, 型号 DG535)、衰减片、反射镜、聚焦透镜、样品池、旋转平台、收光器、光纤、计算机等。激光器工作波长为 1064 nm,脉宽为 10 ns。激光光束先经过衰减片衰减到 30 mJ,由反射镜反射后经透镜(焦距 195 mm)聚焦在样品表面上,样品聚焦点处功率密度约  $10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> 量级。样品固定在电动旋转平台上并随其一起转动,避免激光作用在样品的同一点上。激光与样品作用后产生等离子体,其发射光谱信号经收光器收集后,由光纤传导进入光谱仪并被其分光。光谱仪的光谱范围为 200~900 nm,分辨率  $\Delta\lambda/\lambda=1/4000$ 。光谱仪的出口安装

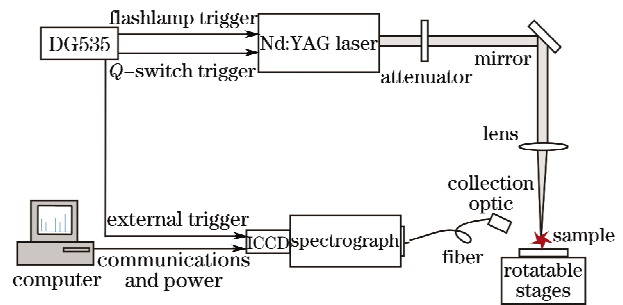


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS experimental setup

ICCD 探测器,对光谱信号进行探测和光电转换。ICCD 光谱范围 185~850 nm,像素 1024 pixel×1024 pixel。实验前先利用标准汞灯的发射谱线进行波长定标,然后采用氙灯和卤素灯进行光强定标。ICCD 的参数设置为曝光时间 20 s,单次采集且采用“芯片积分(Integrate on chip)”功能。ICCD 出口信号由数据线传输到计算机中记录存储。采用 DG535 的 10 Hz 脉冲信号分 3 路依次触发激光器抽运灯、调 Q 装置和 ICCD,设置触发调 Q 装置的脉冲信号和触发 ICCD 的脉冲信号在时间上为同步,并且比触发激光器抽运灯的脉冲信号在时间上延迟 180 μs。实验中叠加 200 个激光脉冲得出一个光谱图。激光能量值及能量稳定性由激光能量/功率计(Ophir, 型号 Nova II)进行监测。实验前通过该激光能量/功率计测量出激光能量值的相对标准偏差值约 0.31% (测量时间 5 min),激光脉冲能量具有较高的稳定性。

### 2.2 样品简介

为了对固体样品中金属元素进行 LIBS 测量,选择常见的金属元素 Ca, Al, Na, K 为代表。样品以石墨 C 为基底,分别向其中单独加入化学试剂 CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaCl, KCl, 并分别配成含不同 Ca, Al, Na, K 质量分数(0.01%, 0.02%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1.0%, 2.0% 和 5.0%)的样品。每个混合物经过研磨和摇匀之后,由压片机在 500 MPa 压力下进行压片,时间为 1 min。每个片状样品直径 13 mm,厚度 2 mm。

## 3 实验结果

### 3.1 光谱分析

选择合适的、代表被测元素特性的原子(离子)谱线是 LIBS 测量的基础,因而首先对被测样品进行实验,得到了包含原子(离子)谱线的典型光谱图

如图 2 所示。通过查询原子光谱标准与技术数据库 NIST (National Institute for Standards and Technology)<sup>[9]</sup>, 并对这几个光谱图定性分析, 可知光谱图中各峰值对应的元素分别为 Ca(315.9 nm, 317.9 nm, 393.4 nm, 396.9 nm), Al(308.2 nm,

309.3 nm), Na(589.0 nm, 589.6 nm), K(766.5 nm, 769.9 nm), 如图 2 中所标示, 可以看出, 这些元素特征谱线明显且干扰小, 适合用于做分析。

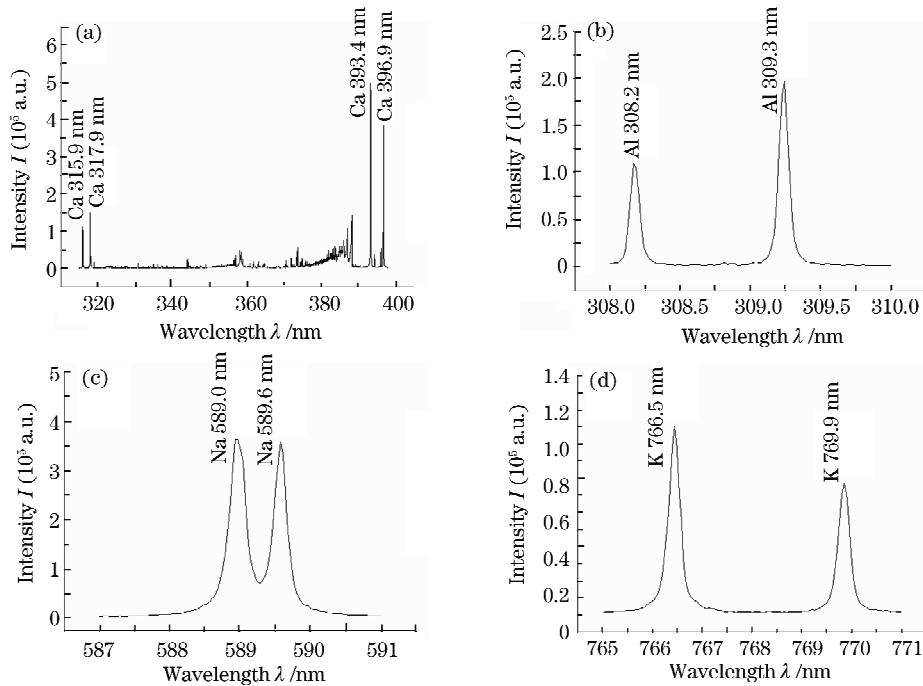


图 2 激光诱导击穿样品的光谱图

Fig. 2 Emission spectra of sample by laser-induced breakdown spectroscopy

### 3.2 时间演化特性

高能量的脉冲激光光束经聚焦后作用在样品表面上, 形成局部的微等离子体区。在等离子体形成的初期, 等离子体主要以韧致辐射为主, 从而形成大比例的连续辐射光谱, 把能代表原子特性的发射光谱湮没。在等离子体的冷却阶段, 连续光谱快速衰减, 产生的原子(离子)发射谱线逐渐占据主导地位。随着时间的继续推移, 连续光谱和原子发射谱线都逐渐消失。因此为了能够较优地采集到光谱分析所需的原子(离子)谱线信号, 有必要对等离子体的时间演化过程进行研究。

等离子体的寿命比较短, 通常在微秒量级。本实验所采用的探测器 ICCD 具有 2 ns 光学门宽的高分辨率, 因而可以通过固定采样门宽, 改变延迟时间的办法来得到时间演化曲线。延迟时间指的是触发 ICCD 脉冲信号与 ICCD 采集起点的时间间隔。通过对 ICCD 进行合理的时间设置得出等离子体从开始到湮灭的整个时间演化曲线。

通过反复尝试, 将 ICCD 增益设置为 100(范围 0~255), 选择采样门宽为 100 ns, 并选择一系列的

采样延迟时间进行实验。以这一系列延迟时间值为横坐标, 并以各延时下波长(如 393.4 nm)对应的强度值为纵坐标, 得出时间演化曲线。图 3 所示的分别是出现 Ca 离子的波长 393.4 nm 谱线和没有出现离子的波长 390.0 nm 谱线的时间演化曲线。在该实验系统下, 延迟时间为 100 ns 时, 未出现等离子体信号。当延迟时间增至 110 ns, 开始出现了比较明显的连续背景信号。延迟时间从 110 ns 上升至 200 ns 的过程中, 连续背景迅速增加, 并在延时约 200 ns 处达到最大, 而在此过程中未见 Ca 谱线的信号。随着延迟时间的继续增加, 连续背景开始迅速衰减, 而此时 Ca 谱线开始从连续背景中独立出来并逐渐占据主导地位。通过上述分析可知, 图 3 中波长 390.0 nm 的时间演化曲线只是连续背景的时间演化曲线, 而波长 393.4 nm 的时间演化曲线实际上是 Ca 离子谱线的时间演化曲线和连续背景时间演化曲线的叠加。为了得出 Ca 393.4 nm 谱线自身的时间演化曲线, 需要消除连续背景的时间演化曲线。

图 4 所示的是消除了连续背景后 Ca 393.4 nm

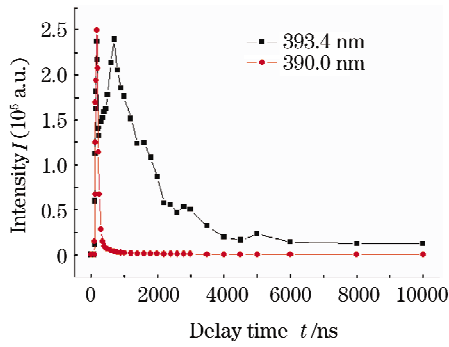


图 3 激光诱导击穿样品产生等离子体辐射的时间演化曲线

Fig. 3 Temporal evolution curves of plasma emission by laser-induced breakdown spectroscopy

和 Na 589.0 nm 谱线的时间演化曲线。Ca 393.4 nm 谱线在延时约 800 ns 时强度达到最大,其后开始衰减。而 Na 589.0 nm 谱线则在延时约 1200 ns 达到最大,其后开始衰减。这说明不同的元素谱线,其时间演化过程可能存在区别。同样,对 Ca, Na 元素的其他谱线以及 Al, K 等金属元素的谱线,也可以通过此方法得出其时间演化规律。

由于 LIBS 测量方法是选用原子(离子)谱线做分析,连续辐射则是对测量无用的干扰信号。如上所述,通过该实验方法能够分别得出代表元素特性

的原子(离子)谱线和连续辐射的时间演化过程,进而可以选择合适的延迟时间和采样门宽等时间参数,来避免连续背景辐射的干扰和得到较优的原子(离子)谱线探测信号,以进行 LIBS 测量。

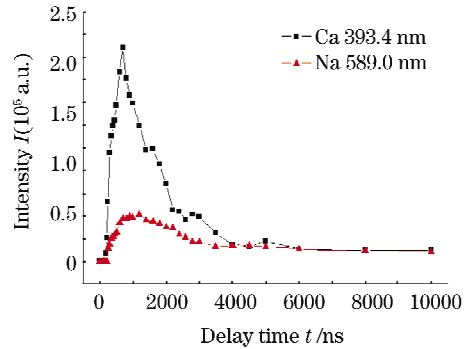


图 4 消除连续背景后谱线 Ca 393.4 nm 和 Na 589.0 nm 的时间演化曲线

Fig. 4 Temporal evolution curves of Ca 393.4 nm and Na 589.0 nm emission by eliminating the continuum emissions

### 3.3 定标曲线

目前常用的 LIBS 定标方法是定标曲线,即先选用一系列元素浓度不同的定标样品,分别采用元素浓度和元素谱线强度作为横坐标和纵坐标得出的曲线。定标曲线与测量的灵敏度和准确度等密切相关。

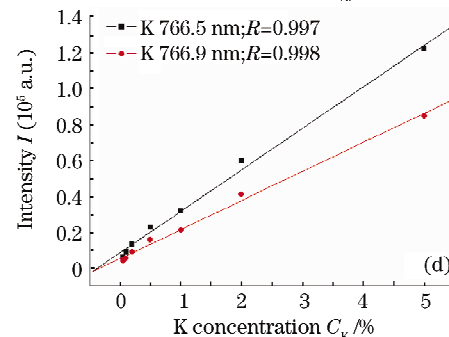
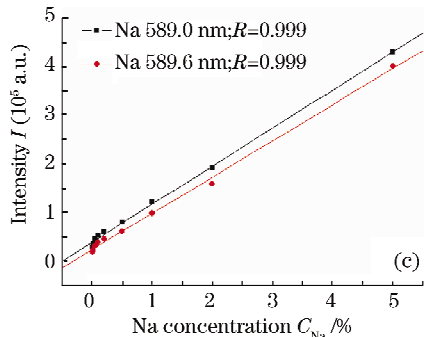
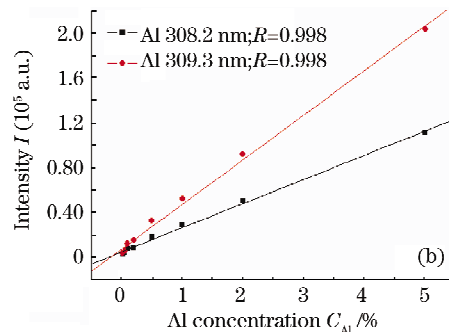
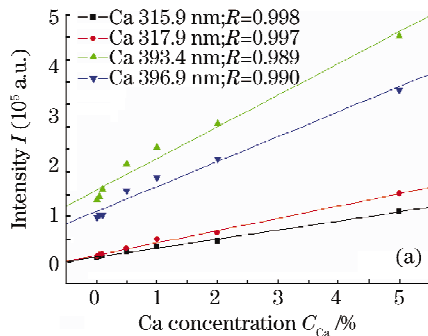


图 5 Ca, Al, Na, K 元素的定标曲线

Fig. 5 Calibration curves of Ca, Al, Na and K elements

对配制的含有 Ca, Al, Na, K 这 4 个元素的样品进行实验,得出的定标曲线如图 5 所示。参数

ICCD 增益设置为 50,根据元素的时间演化特性选择延迟时间为 1 μs(Ca, Al), 2 μs(Na, K), 采样门宽

5  $\mu\text{s}$ 。通过分析可以看出:1)除了 Ca 393.4 nm, Ca 396.9 nm 谱线的线性拟合相关度  $R$  分别为 0.989 和 0.990 外,其他元素谱线的线性拟合相关度均在 0.997 以上,因而通过这些定标曲线能够得出准确度较高的定量分析结果。2)Ca 393.4 nm 和 Ca 396.9 nm 谱线的强度在 Ca 元素浓度高时并未线性增加,而是有些向下弯曲,这可能是自吸收引起的。在实验中发现 Ca 393.4 nm 和 Ca 396.9 nm 谱线比较灵敏且强度大,而且这两条谱线的下能级能量为 0 eV,因而比较容易出现自吸收现象。在 LIBS 定量分析中,应当避免选择产生自吸收的谱线。而 Al 308.2 nm, Na 589.0 nm, Na 589.6 nm, K 766.5 nm, K 769.9 nm 等谱线虽然是共振线,但是定标曲线并未出现向下弯曲的现象,没有出现明显的自吸收,因而可以用于该实验。3)对于同一元素的不同谱线,其定标曲线的斜率可能会存在不同,如谱线 Al 308.2 nm 和 Al 309.3 nm。定标曲线的斜率大,则对应较高的测量灵敏度。4)对于其他金属元素,也都可以采用同样的方法进行定标曲线和定量分析的研究。

LIBS 测量的准确度和灵敏度是国内外学者关心的问题,而这两个因素又与定标曲线密切相关,因而有必要结合光谱定量分析公式进行深入分析。当激光诱导等离子体是一个光学薄等离子体,即不考虑自吸收影响的情况下,激光诱导击穿光谱的谱线强度  $I_{ki}$  可表示为<sup>[10]</sup>

$$I_{ki} = FC_s A_{ki} \frac{g_k \exp[-E_k/(k_B T)]}{U_i(T)}, \quad (1)$$

式中  $k$  和  $i$  分别为特征波长对应的电子跃迁的高、低能级,  $C_s$  为该发射线所对应的元素浓度,  $F$  为实验参数;  $A_{ki}$  为  $k$  能级向  $i$  能级的跃迁几率,  $E_k$  为高能级能量,  $g_k$  为高能级简并度,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为等离子体温度,  $U_i(T)$  为配分函数。光谱学参数  $E_k$ ,  $g_k$  和  $A_{ki}$  可以从 NIST 数据库上查得。在 LIBS 实验中,通常实验状态和参数条件等保持固定,即保证实验参数  $F$  不变。

通过对(1)式分析可以得知:1)对于某一选定的用作定标曲线的元素谱线,公式中  $A_{ki}$ ,  $g_k$ ,  $E_k$  均为定值,仅等离子体温度  $T$  以及与其有关的  $U_i(T)$  可能不是固定值。假定等离子体温度不变的话,定标曲线是完全线性的。而图 5 中的多数定标曲线的线性拟合相关度较高,因而本实验中等离子体温度并未明显对定标造成影响。在激光诱导等离子体为光学薄等离子体情况下,通过线性拟合相关度较高的定

标曲线,能够保证较高的测量准确度。2)比较同一元素的不同谱线,其等离子体温度  $T$  和配分函数  $U_i(T)$  是相等的,因而定标曲线斜率值的不同主要是  $A_{ki} g_k \exp(-E_k)$  值的不同所引起的。选择定标曲线斜率大的谱线能够得到较高的测量灵敏度。以 Al 的 308.2 nm 和 309.3 nm 这两条谱线为例,其物理参数如表 1 所示。可以看出,这两条谱线的上能级能量值差别很小,而 Al 309.3 nm 谱线的跃迁几率和上能级简并度均比 Al 308.2 nm 谱线的要大,因而其定标曲线斜率比 Al 308.2 nm 谱线的大一些。通过比较同一元素两条谱线的跃迁几率、上能级激发能量、上能级简并度这 3 个参数,能够选择得到测量灵敏度较高的谱线。

表 1 Al 元素谱线的相关参数

Table 1 Related parameters of the Al spectral lines

	Wavelength /nm	$A_{ki}$ / $10^7 \text{ s}^{-1}$	$E_k$ /eV	$E_i$ /eV	$g_k$	$g_i$
Al I	308.2	6.3	4.0214834	0	4	2
Al II	309.3	7.4	4.0216499	0.0138938	6	4

## 4 结 论

为了对激光诱导击穿金属元素的等离子体时间演化特性和定标曲线进行研究,选择石墨为样品基底,分别加入含金属元素 Ca, Al, Na, K 的化学试剂,配置含不同元素浓度的样品,进行了 LIBS 实验。主要得出了以下几点结论:1)通过含有 Ca, Al, Na, K 元素的光谱图,定性分析了各元素的特征谱线,谱线明显且干扰小。2)选择 ICCD 采样门宽 100 ns,改变延迟时间,得到了等离子体的时间演化曲线,分析了激光击穿样品后元素的时间演化过程。通过对原子(离子)谱线和连续辐射的时间演化过程的分析,可以有效地避免连续辐射的干扰,为选择合适的时间参数以得到较优的信号进行 LIBS 测量提供依据。3)得出了各元素谱线的定标曲线,为定量分析提供了依据。在激光诱导等离子体光学薄等离子体情况下,定标曲线的线性拟合相关度高,则能得出准确度较高的定量分析结果。同一元素的不同谱线,其定标曲线的斜率值存在差异,斜率值大则对应较高的测量灵敏度。通过比较分析同一元素两条谱线的参数跃迁几率、上能级激发能量和上能级简并度,能够选择得到测量灵敏度较高的谱线。

## 参 考 文 献

- 1 R. Noll, H. Bette, A. Brysch *et al.*. Laser-induced breakdown spectrometry-applications for production control and quality

- assurance in the steel industry [J]. *Spectrochim. Acta. B*, 2001, **56**(6): 637~649
- 2 B. Salle, D. A. Cremers, S. Maurice *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications; influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples [J]. *Spectrochim. Acta. B*, 2005, **60**(4): 479~490
- 3 L. Wang, C. Zhang, Y. Feng. Controlled calibration method for laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(1): 5~8
- 4 R. Shu, H. Qi, G. Lu *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy based detection of lunar soil simulants for moon exploration [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(1): 58~59
- 5 Wu Jinquan, Zhang Wenyan, Shao Xiuqin *et al.*. Simulated body fluid by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(3): 445~447
- 吴金泉, 张文艳, 邵秀琴等. 利用激光击穿光谱探测模拟体液 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(3): 445~447
- 6 B. T. Fisher, H. A. Johnsen, S. G. Buckley *et al.*. Temporal gating for the optimization of laser-induced breakdown spectroscopy detection and analysis of toxic metals [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2001, **55**(10): 1312~1319
- 7 D. A. Cremers, L. J. Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [M]. New York: John Wiley and Sons, 2006
- 8 F. Capitelli, F. Colao, M. R. Provenzano *et al.*. Determination of heavy metals in soils by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Geoderma*, 2002, **106**(1): 45~62
- 9 NIST electronic database, at <http://physics.nist.gov/PhysRefData>
- 10 A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi *et al.*. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1999, **53**(8): 960~964