

激光诱导熔穴对土壤等离子体辐射特性的影响

徐送宁 姜冉 宁日波 李倩 段文钊

沈阳理工大学理学院, 辽宁 沈阳 110159

摘要 采用Nd:YAG脉冲激光器输出单脉冲序列激光重复作用于土壤样品表面同一位置使其形成熔穴,由光栅光谱仪和ICCD采集每个激光序列脉冲的等离子体发射光谱,研究了激光诱导熔穴对土壤样品等离子体辐射特性的影响。实验结果显示,在熔穴的约束作用下,Cr和Pb元素的谱线强度和信背比都随激光序列脉冲个数的增加呈增大后减小的变化趋势;熔穴约束的最佳尺寸为直径1.0 mm、深度2.5 mm。随着激光脉冲个数的增加,Fe I 422.64 nm自吸程度逐渐降低直至消失。研究表明,在熔穴孔径的约束作用下,谱线强度和信背比大幅提高,等离子体电子温度升高,有效地降低了谱线的自吸程度。

关键词 光谱学;激光诱导熔穴;辐射增强;信背比;电子温度;自吸收

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.1115005

Effect of Laser-Induced Crater on Soil Plasma Radiation Characteristics

Xu Songning Jiang Ran Ning Ribao Li Qian Duan Wenzhao

School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang, Liaoning 110159, China

Abstract Single pulses exported from Nd:YAG laser are used to act on the same position of soil sample surface repeatedly to form laser-induced craters. Grating spectrometer and ICCD are used to record plasma emission spectra generated from each laser pulse. The effect of laser-induced craters on radiation characteristics of soil plasma is investigated. The experimental results show that there exists a trend that the line intensity and signal-to-background ratio of Cr and Pb elements initially increase and then decrease along with increased number of laser shots under the confinement effect of crater walls. Overall, the best signal intensity can be obtained with a confinement laser-induced crater with 1.0 mm diameter and 2.5 mm depth. The experiment clearly indicates that self-absorption becomes weaker and then disappears along with increased number of laser shots. The results show that the line intensity and signal-to-background ratio are both improved and the electron temperature increases under the confinement effect of the crater walls, reducing the level of self-absorption spectral lines effectively.

Key words spectroscopy; laser-induced crater; radiation enhancement; signal-to-background ratio; electron temperature; self absorption

OCIS codes 300.6365; 300.6210; 300.6360; 300.1030

1 引 言

随着工业和城市污染物排放增加,土壤重金属污染正呈现逐年加剧的态势,对其防控已经刻不容缓。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术作为一种快速、无损的新型光谱检测分析技术,可以进行全元素和远程分析,逐渐成为国内外公认的应用于土壤元素检测最有潜力的原子光谱分析法。然而,相比电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和原子吸收光谱(AAS)等传统分析方法,LIBS也有其不足之处,例如检测灵敏度偏低、检出限较高、谱线容易发生自吸和自蚀等。为了探索激光诱导等离子体辐射增强并可提高检测灵敏度的实验方法,国内外研究学者探究了环境气体^[1-3]、空间约束^[4-7]、激光诱导样品熔穴^[8]、双脉冲激发^[9-11]等对等离子体辐射的增强效应。自吸收现象的存在对正常谱线的强度和形状产生干扰,是造成LIBS定性定量分析误差的主

收稿日期: 2015-07-20; 收到修改稿日期: 2015-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(61378042)

作者简介: 徐送宁(1962—),女,博士,教授,主要从事激光光谱技术及应用等方面的研究。E-mail: xsn_201309@126.com

要原因之一,而且自吸现象的存在说明激光诱导击穿所产生的等离子体外层中有大量未被激发的基态粒子,反映出 LIBS 对样品的整体激发效果不理想,因此增强激发效果是提高 LIBS 检测灵敏度的关键。目前国内许多学者对自吸收现象进行了研究, Arag3n 等^[12-13]采用增长曲线方法(COG)建立了自吸收模型,从理论和实验两方面研究了 Fe-Ni 合金中的 Fe 含量(0.2%~95%)与谱线强度的关系;陈金忠等^[14]利用平面反射镜装置优化实验条件,有效地降低了等离子体发射光谱的自吸收程度。

本文将序列脉冲激光重复作用于土壤样品的同一位置,基于激光与物质间的相互作用,研究了激光诱导土壤样品熔穴对等离子体辐射增强作用和自吸收效应的影响,初步探讨了光谱强度提高的形成机理。

2 实验

2.1 实验仪器及参数

实验装置如图 1 所示。采用波长为 1064 nm,脉宽为 80 μs 的 Nd:YAG 激光器发出能量为 370 mJ 的激光束,经过石英透镜($f=100$ mm)聚焦到土壤样品表面。激发产生的等离子体辐射光由光纤耦合到光谱仪(Andor, SR-750-A-R 光谱仪),光栅密度为 1800 l/mm,入射狭缝宽度为 0.06 mm。激光频率为 1 Hz,触发延迟 146 μs 接收光信号,采样门宽为 10 μs 。

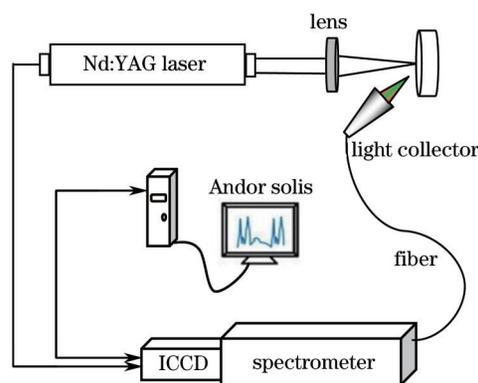


图 1 实验装置示意图

Fig.1 LIBS experimental setup

2.2 实验样品制备

实验采集合适土壤试样(辽宁沈阳浑南新区自然土壤)作为基体,筛出杂质后溶于按比例配制的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液,充分混合烘干后再加入少量饱和蔗糖溶液作为粘合剂,充分搅拌烘干后用 FW-100 型高速研磨机(电压 220 V,功率 460 W,转速 24000 r/min)粉碎并置于玛瑙钵中研磨成粒度为 200 目的均匀样品,配制成质量分数分别为 3×10^3 mg/kg (Cr)和 2×10^3 mg/kg (Pb)的土壤样品。利用 769YP-30 型压片机将其压制直径为 10 mm、厚度为 5.2 mm 的圆形片状样品备用,操作条件为 10 MPa 压强下保持 10 min。

3 结果与讨论

3.1 激光诱导土壤等离子体光谱

将激光脉冲重复作用于厚度为 5.2 mm 的土壤片样品表面,形成直径约为 1 mm 不变,深度逐渐增加的激光诱导熔穴。当熔穴深度较大时,等离子体发光的一部分被熔穴壁遮挡导致不能完全被收集,而熔穴深度较小时,熔穴壁的遮挡对测量结果的影响可以忽略^[15]。采集记录等离子体发射光谱随序列激光脉冲个数的变化情况。图 2 所示为第 1、11、21、31 和 41 个激光脉冲作用于土壤样品表面同一位置时的等离子体发射光谱。由图 2 可以看出,当第 1 个激光脉冲作用于样品时,Cr I 425.44 nm 和 Pb I 405.78 nm 谱线强度非常低,且容易被噪声淹没。在第 11 个激光脉冲时光谱强度明显增加,同时 Fe I 422.64 nm 谱线出现严重的自吸现象。在第 21 个激光脉冲作用下得到的等离子体发射光谱质量有了显著提高,谱线强度基本达到峰值,并且 Fe I 422.64 nm 谱线自吸程度降低。说明在 LIBS 实验中熔穴的产生对土壤样品的整体激发效果有了明显改善。经测量,此时形成的熔穴深度约为 2.5 mm,直径约为 1.0 mm。随着激光脉冲次数继续增加,谱线强度逐渐减弱,Fe I 422.64 nm 谱线自吸程度持续降低,当序列激光脉冲增加到 41 次时,Fe I 422.64 nm 谱线自吸现象消失。

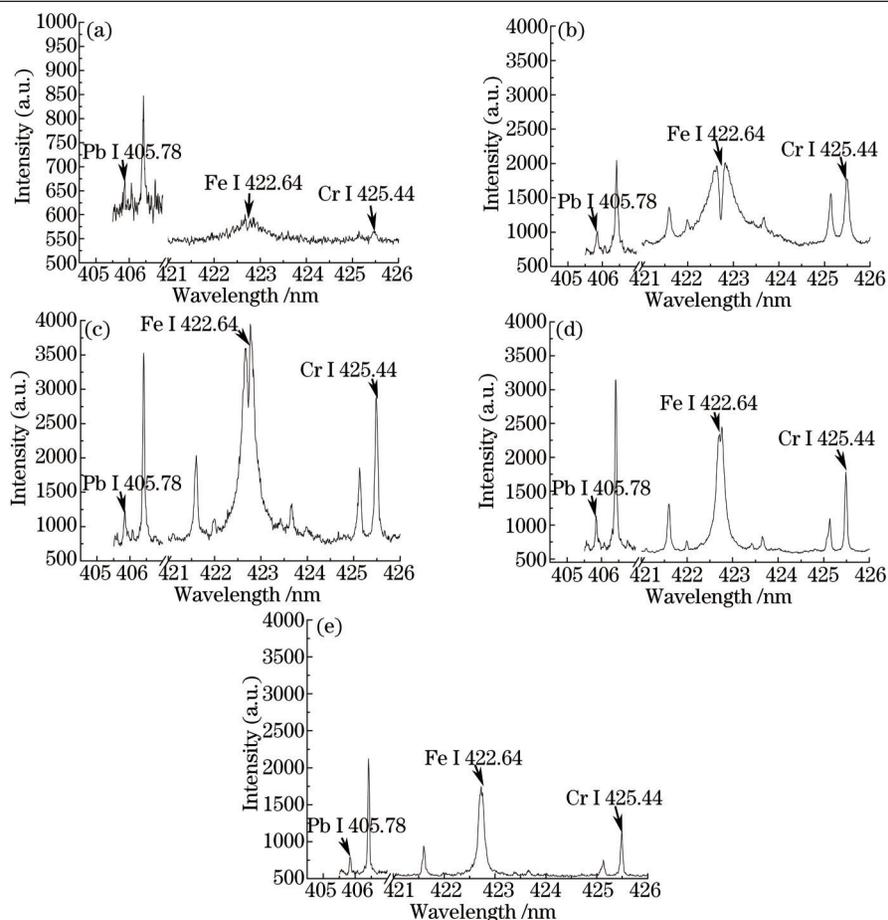


图2 不同激光脉冲次数作用于土壤样品时等离子体的发射光谱。(a) 第1个脉冲;(b) 第11个脉冲;(c) 第21个脉冲;(d) 第31个脉冲;(e) 第41个脉冲

Fig.2 Emission spectra of soil plasma under different laser shots. (a) Shot 1; (b) shot 11; (c) shot 21; (d) shot 31; (e) shot 41

为探究激光诱导土壤样品熔穴尺度情况对等离子体辐射特性的影响,对谱线强度、信背比(SBR)、等离子体电子温度和谱线自吸程度随序列激光脉冲的变化情况进行分析。

3.2 谱线强度与信背比

为了进一步评价等离子体发射光谱的质量,对土壤样品片同一位置进行45个序列激光脉冲重复作用,分别采集Cr I 425.44 nm和Pb I 405.78 nm谱线,并计算其信背比,进行5次重复实验后求平均值,绘制谱线强度和信背比随着序列激光脉冲的变化曲线,如图3所示。由图3可以看出,随着序列激光脉冲个数的不断增加,谱线的强度和信背比均呈现先增大后减小的变化趋势,与图2观察情况一致。结合图2和图3还可以看出,激光脉冲次数超过25次后,虽然谱线强度和信背比都呈不断减小的趋势,但谱线质量远优于第1个脉冲得到的谱线质量。

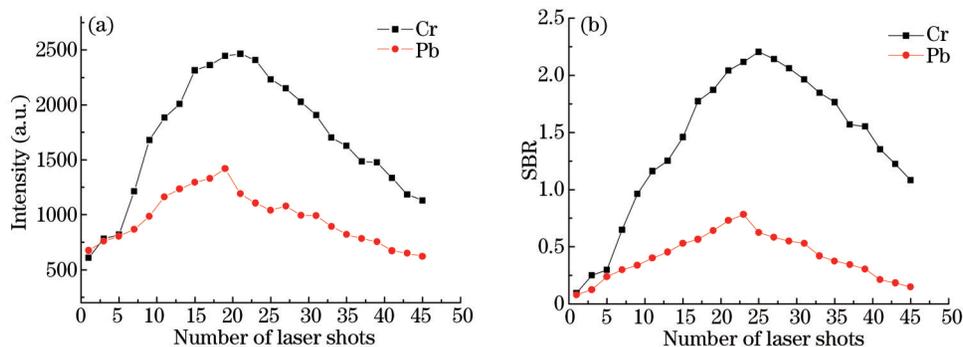


图3 等离子体谱线强度和信背比随序列激光脉冲的变化。(a) 谱线强度;(b) 信背比

Fig.3 Intensity and SBR of the observed spectral lines under different laser shots. (a) Intensity; (b) SBR

由图 3(a)可以得到, Cr I 425.44 nm 和 Pb I 405.78 nm 谱线强度分别在第 21 和第 19 个脉冲时达到峰值, 是第 1 个脉冲得到谱线强度的 4.05 倍和 2.11 倍。由图 3(b)可以看出, Cr I 425.44 nm 和 Pb I 405.78 nm 谱线信背比在第 25 和第 23 个脉冲时达到最大值, 分别是第 1 个脉冲所得谱线信背比的 23.23 倍和 9.77 倍。可见激光诱导土壤产生的熔穴对后续序列脉冲激发等离子体的扩散产生了约束作用, 从而提高了等离子体的辐射强度。

3.3 等离子体电子温度

电子温度(T_e)是描述等离子体的基本热力学参数, 决定着等离子体发射光谱的质量^[4], 假设激光等离子体满足局部热平衡(LTE)条件, 实验用玻尔兹曼斜线法通过测量 Fe 元素的一组谱线(Fe I 344.06 nm, Fe I 349.78 nm, Fe I 356.54 nm, Fe I 358.12 nm, Fe I 358.50 nm)强度计算等离子体的电子温度, 计算公式为

$$\lg\left(\frac{I\lambda^3}{gf}\right) = -\frac{5040}{T_e}E_k + c, \quad (1)$$

式中 I , λ , g 和 f 分别表示谱线强度、波长、上能级的统计权重和振子强度; E_k 和 T_e 分别表示激发能和电子温度, c 为常数。 $\lg(I\lambda^3/gf)$ 和 E_k 成线性关系, 斜率为 $-5040/T_e$ 。实验选用 Fe 元素的 5 条原子谱线, 其相关参数从美国国家标准技术研究所(NIST)数据库(http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)中获得(表 1), 将实验测得的光谱线强度代入(1)式, 作 $\lg(I\lambda^3/gf) \sim E_k$ 玻尔兹曼斜线以求得电子温度。绘制电子温度随脉冲个数变化的曲线, 如图 4 所示。从图 4 可以看出, 随着脉冲个数的增加, 电子温度也呈先增大后减小的变化趋势, 在第 25 个脉冲作用下, T_e 达到最大值 16690.40 K, 相比第 5 个脉冲得到的电子温度增加了 171.23 K。结果表明, 前 $n-1(n \geq 2)$ 个激光脉冲蒸发土壤形成的熔穴对第 n 个脉冲激发形成的等离子体扩散产生了约束作用, 粒子之间碰撞几率增加, 等离子体的能量密度提高, 电子温度上升从而使辐射强度增大; 激光入射到熔穴内部时与熔穴壁发生多次反射, 使得样品对激光的吸收大为增强从而使样品蒸发量增加, 这个过程叫菲涅耳吸收, 当然在此过程中也有逆韧致辐射吸收的存在, 等离子体产生后吸收激光脉冲后沿能量, 再通过热传导、对流和辐射形式将能量传给小孔壁^[6]。当序列脉冲数超过 25 次, 熔穴的深度逐渐变得太深, 激光焦点和熔穴底部样品的距离逐渐变大, 虽然仍有菲涅耳吸收作用, 但样品总蒸发量减少, 同时熔穴壁也会遮挡部分辐射光, 给测量结果带来误差, 最终导致辐射强度逐渐变小、信背比逐渐降低。

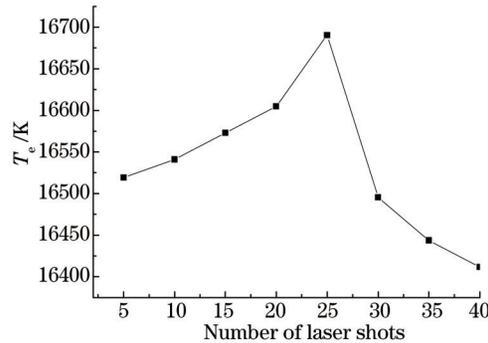


图 4 电子温度随序列激光脉冲的变化

Fig.4 Electron temperature under different laser shots

表 1 Fe 原子发射谱线的光谱学参数

Table 1 Spectroscopic parameters of emission lines for Fe atom

λ /nm	$\lg(gf)$	E_k /eV
344.06	-0.673	3.6025249
349.78	-1.549	3.6536932
356.54	-0.133	4.4346126
358.12	0.406	4.3200999
358.50	0.068	6.7245821

3.4 自吸收程度

为准确表述自吸收随序列激光脉冲的变化情况, 如图 5 所示, 对自吸程度 E 给出量化定义, 即自吸凹陷

深度绝对值 α 与两侧谱线峰扣除背景后平均值 β 的百分比。定义式为

$$E(\%) = \frac{\alpha}{\beta} \times 100\% , \quad (2)$$

式中 $\beta = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2}$ 。绘制 Fe I 422.64 nm 自吸程度随着序列激光脉冲的变化曲线,如图 6 所示。由图 6 可以看出,前 6 个激光脉冲得到的谱线自吸程度呈逐渐增加的趋势,这是因为前 6 个序列激光脉冲作用于样品表面产生的熔穴较浅,菲涅耳吸收和逆韧致辐射吸收导致样品的蒸发量逐渐增多,而深度较浅的熔穴对等离子体的约束能力较弱,样品激发量相对较少,导致边缘区域基态粒子数增加,谱线自吸程度增加。随着脉冲个数的增加,熔穴逐渐变深,熔穴壁阻挡等离子体的扩散,对等离子体的约束作用增强,粒子间碰撞几率增加,逐渐形成温度较高且分布相对均匀的等离子体,这是谱线自吸程度逐渐降低直至消失的主要原因^[4]。另外,当序列激光脉冲数超过 31 次,烧蚀形成的熔穴深度太大,受聚焦条件的影响,样品蒸发量减少,等离子体边缘部分的基态粒子数减少,这也是自吸程度降低直至消失的原因之一。

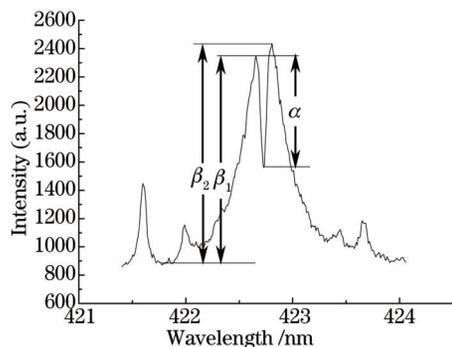


图 5 自吸程度定义图

Fig.5 Definition of the extent of self-absorption

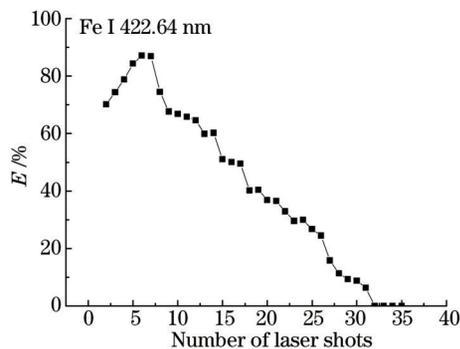


图 6 Fe I 422.64 nm 特征谱线自吸程度随序列激光脉冲的变化情况

Fig.6 Extent of self-absorption for Fe I 422.64 nm spectral line under different laser shots

4 结 论

实验研究表明,深度约为 2.5 mm、直径为 1.0 mm 的激光诱导土壤样品熔穴不仅对等离子体的辐射有较好的增强作用,而且可以降低谱线自吸收效应对实验结果的影响,这源于样品蒸发量和等离子体激发量的增加,可见,增加对样品同一位置激光脉冲作用的个数有利于获取高质量的等离子体发射光谱,同时也可预见土壤样品自体空间约束令等离子辐射增强的可行性。

参 考 文 献

- 1 M Owens, V Majidi. Effects of high-pressure buffer gases on emission from laser-induced plasmas[J]. Appl Spectrosc, 1991, 45(9): 1463-1467.
- 2 W Sdorra, K Niemax. Basic investigations for laser microanalysis: III. Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes[J]. Mikrochim Acta, 1992, 107: 319-327.
- 3 Shen Yueliang, Li Xu, Liu Yaming, et al.. Study on plasma characteristics of fly ash in different gas environments[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(5): 0515002.
沈跃良, 李 旭, 刘亚明 等. 不同环境气体下飞灰等离子体特性分析[J]. 中国激光, 2014, 41(5): 0515002.
- 4 Chen Jinzhong, Chen Zhenyu, Ma Ruiling, et al.. Effect of spatial confinement of carbon sheets on the soil plasma radiation characteristics [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(1): 0115002.
陈金忠, 陈振玉, 马瑞玲, 等. 碳片的空间约束对土壤等离子辐射特性的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(1): 0115002.
- 5 V N Rai, A K Rai, F Y Yueh. Optical emission from laser-induced breakdown plasma of solid and liquid samples in the presence of a magnetic field[J]. Appl Opt, 2003, 42(12): 2085-2093.
- 6 X K Shen, J Sun, Y F Lu, et al.. Spatial confinement effects in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(8):

- 081501.
- 7 X K Shen, J Sun, Y F Lu, *et al.*. Spectroscopic study of laser-induced Al plasmas with cylindrical confinement[J]. *J Appl Phys*, 2007, 102(9): 093301.
- 8 Chen Jinzhong, Zhang Xiaoping, Guo Qinglin, *et al.*. Study of enhancement effect of laser-induced crater on plasma radiation[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(2): 483-487.
陈金忠, 张晓萍, 郭庆林, 等. 激光诱导熔穴对等离子体辐射增强效应的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(2): 483-487.
- 9 Wang Li, Xu Li, Zhou Yu, *et al.*. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Al element in AlCl_3 aqueous and mixed compound solutions[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(4): 0415003.
王 莉, 徐 丽, 周 彧, 等. AlCl_3 水溶液和混合溶液中Al元素的双脉冲激光诱导击穿光谱[J]. *中国激光*, 2014, 41(4): 0415003.
- 10 Gao Xun, Shao Yan, Du Chuang, *et al.*. Pre-ablation laser parameters effect on the spectral enhancement of double pulsed laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(8): 0815003.
高 勋, 邵 研, 杜 闯, 等. 预烧蚀激光参数对双脉冲激光诱导击穿光谱增强的影响[J]. *中国激光*, 2013, 40(8): 0815003.
- 11 Zhang Qiao, Hu Zhenhua, Ding Lei, *et al.*. Study on the liquid jet dual pulse laser-induced Ca plasma emission spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(2): 0215002.
张 巧, 胡振华, 丁 蕾, 等. 液体射流双脉冲激光诱导Ca等离子体发射光谱研究[J]. *中国激光*, 2013, 40(2): 0215002.
- 12 C Aragon, J A Aguilera, F Penalba. Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd:YAG laser[J]. *J Appl Spectrosc*, 1999, 53(10): 1259-1267.
- 13 C Aragon, J Bengoechea, J A Aguilera. Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(6): 619-628.
- 14 Chen Jinzhong, Ma Ruiling, Wang Jing, *et al.*. Study of self-absorption effect on laser-induced metal plasma[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(9): 2337-2341.
陈金忠, 马瑞玲, 王 敬, 等. 激光诱导金属等离子体中的自吸效应研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(9): 2337-2341.
- 15 X J Su, W D Zhou, H G Qian. Optimization of cavity size for spatial confined laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Opt Express*, 2014, 22(23): 28437-28442.
- 16 Zhao Zhi. Spectroscopy Characterization of Keyhole Plasma during Deep Penetration Laser Welding[D]. Changsha: Hunan University, 2009.
赵 智. 基于光谱分析的激光深熔焊接孔内等离子体特性研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2009.

栏目编辑: 吴秀娟