

激光等离子体发射光光纤耦合系统设计与实验分析

王 寅 赵南京 刘文清 余 洋 方 丽 孟德硕 胡 丽 谷艳红 王园园 马明俊
肖 雪 王 煜 刘建国

中国科学院安徽光学精密机械研究所 环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 设计的激光等离子体发射光光纤耦合系统,可以在提高等离子体发射光光纤耦合效率的同时减小耦合系统的尺寸,从而为激光诱导击穿光谱技术应用到快速、现场、在线的物质成分分析提供硬件基础。耦合系统为三镜片结构,通过单片透镜对等离子体发射光进行准直并通过由两片负、正透镜组成的反远距物镜结构将光束耦合进入光纤。耦合系统对等离子体发射光在铅、铜、镍、铬以及镉等元素的分析线波长处的光纤耦合效率均高于92%,且系统孔径小于6 mm,系统总长小于30 mm。采用所设计的耦合系统对土壤中的铬元素以及某铅蓄电池厂固体废弃物铅泥中的铅元素进行了检测,并与采用一般双透镜收集系统以及光纤直接接收的方式进行比较,进一步验证了耦合系统所获取光谱的元素特征谱线更加明显并易于识别,同时所得元素检测限更低,且光谱数据稳定,更利于后续的光谱分析与元素浓度定量反演。

关键词 光学设计; 激光诱导击穿光谱; 激光等离子体; 光纤耦合

中图分类号 O439 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201542.0516002

Design and Experimental Analysis of the System of Coupling Laser Plasma Emission Light into Optical Fiber

Wang Yin Zhao Nanjing Liu Wenqing Yu Yang Fang Li Meng Deshuo Hu Li
Gu Yanhong Wang Yuanyuan Ma Mingjun Xiao Xue Wang Yu Liu Jianguo
*Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China*

Abstract Designed system of coupling laser plasma emission light into optical fiber can improve efficiency of coupling plasma emission light into optical fiber and decrease system size simultaneously, which can provide hardware basis for the application of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) to fast, field, in-situ material composition analysis. The coupling system consists of three lenses. The first single lens is used to collimate the light emitted from plasma and the reversed telephoto consisting of the other two lenses is used to couple the collimated light into optical fiber. Coupling efficiencies of the system are all above 92% at the analysis wavelengths of Pb, Cu, Ni, Cr and Cd. The diameter of the system aperture is less than 6mm and the total length of the system is less than 30 mm. The coupling system is used to detect Cr in soil and Pb in sludge from a lead battery factory, which is compared with the methods of using double lenses collecting system and using fiber only. It is proved that the characteristic spectral lines obtained by coupling system could be more obvious and easier to recognize, limits of the detection of elements would be lower and the spectral datum could be more stable, which could be in favor of subsequent spectral lines analysis and the concentration computations of elements.

Key words optical design; laser induced breakdown spectroscopy; laser plasma; optical fiber coupling

OCIS codes 220.3620; 140.3440; 140.3510

收稿日期: 2014-11-14; 收到修改稿日期: 2014-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(61378041), 国家“863”计划(2013AA065502、2014AA06A513)

作者简介: 王 寅(1986—), 男, 博士研究生, 主要从事激光诱导击穿光谱应用方面的研究。E-mail: yinwang@aiofm.ac.cn

导师简介: 赵南京(1976—), 男, 博士, 研究员, 主要从事激光光谱检测与分析方法等方面的研究。

E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn(通信联系人)

1 引 言

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)是一种用于物质成分探测的新技术。该技术在最近几十年得到了广泛的关注并发展迅猛^[1-2]。与传统的物质成分分析方法相比,如:原子吸收光谱^[3]、电感耦合等离子体原子发射光谱^[4]、X射线荧光光谱^[5]等,激光诱导击穿光谱技术具有简单、快速、无需样品制备等优点^[6-9]。因此,激光诱导击穿光谱技术使得现场、在线的物质成分检测成为可能,并为相应的现场、在线检测仪器的研发提供了技术支持。如今,激光诱导击穿光谱技术已经极具应用前景,在很多领域得到了广泛的应用,如:金属冶炼、环境污染检测、考古以及空间探测等^[10-14]。

在激光诱导击穿光谱检测中,获取较强的光谱信号从而得到高质量的光谱数据是后续光谱分析、识别物质成分元素以及元素浓度定量反演等工作的重要基础。一些增强激光等离子体发射光信号的方法已经被应用到实验室检测当中,如对激光等离子体进行空间束缚^[15]、磁场束缚^[16]以及火花放电^[17]等。但是目前上述方法仅限于实验室检测中,对于便携式现场、在线检测设备并不适用。采用激光等离子体发射光光纤耦合光学系统直接收集由激光激发得到的等离子体发射光是目前便携式设备的常用设计。因此,设计合理的激光等离子体发射光光纤耦合系统,在提高光纤耦合效率的前提下减小系统尺寸,使得系统紧凑、便于集成,是激光诱导击穿光谱技术应用于物质成分现场、在线检测中的硬件基础。根据由激光等离子体到光纤端面的物像成像原理,设计由三片透镜构成的激光等离子体发射光耦合系统。并以土壤中铬元素与某铅蓄电池厂固体废弃物铅泥中铅元素为例,分别分析所设计的耦合系统、一般双透镜收集系统以及光纤直接接收所获取的 LIBS 光谱,分别得到相应元素的特征谱线强度、信噪比、谱线拟合相关系数以及元素检测限等,通过数据分析对比,验证所设计系统获取的 LIBS 光谱数据质量较高,从而验证所设计系统的合理性与优越性,并为便携式土壤、工业固体废弃物重金属 LIBS 现场检测系统的设计提供技术与数据参考。

2 激光等离子体发射光耦合系统设计

2.1 设计原理

当会聚激光束的能量密度超出样品击穿阈值后,将在样品表面处形成直径大小约为 3 mm 的激光等离子体,且认为等离子体向各个方向的发光强度均匀。因此,将激光等离子体看作直径为 3 mm、向空间为 2π 的立体角内各个方向发光强度均匀的面光源,其发光波长为待检测元素的分析线所对应的波长,光学模型示意图如图 1 所示。

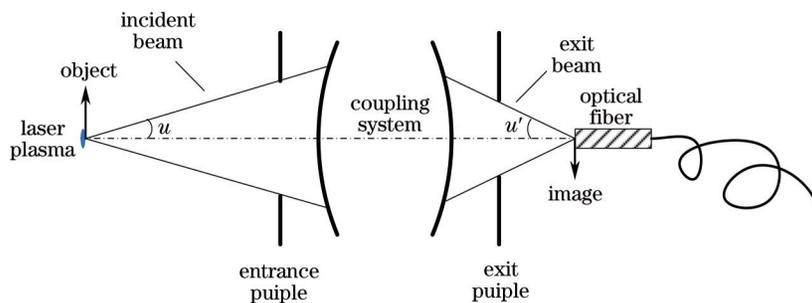


图 1 等离子体发射光光纤耦合原理

Fig.1 Principle of coupling plasma emission light into optical fiber

光纤耦合系统将等离子体面光源成像到光纤端面,只有当等离子体在光纤端面处像的尺寸小于光纤纤芯直径且光束的数值孔径小于光纤数值孔径时,光能才可以被耦合进入光纤。根据光学系统的成像原理,物方空间与像方空间满足拉格朗日-赫姆霍兹公式^[18]:

$$nuy = n'u'y' = J, \tag{1}$$

式中 n 与 n' 分别为物方折射率和像方折射率; u 与 u' 分别为物方孔径角和像方孔径角; y 与 y' 分别为物高和像高; J 为拉格朗日-赫姆霍兹不变量。对于信号光光纤耦合系统,系统置于空气中,物方折射率与像方折射率均为 1,光纤的数值孔径为 NA ,纤芯直径为 d ,因此系统拉格朗日-赫姆霍兹不变量的最大值 J_{\max} 为:

$$J_{\max} = NA \cdot \frac{d}{2}. \tag{2}$$

只有当等离子体信号光入射光束的孔径角 u 满足:

$$uy \leq J_{\max}, \quad (3)$$

并且其对应的出射光束满足光纤数值孔径的要求时,等离子体上每一点所发出的信号光束才可以在理论上完全被耦合进入光纤。

2.2 设计指标

LIBS检测系统采用波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 激光器,激光脉冲持续时间 6 ns,单脉冲能量 50 mJ;采用海洋光学公司的 LIBS2500plus 光纤光谱仪,光谱测量范围为 300 nm 到 500 nm,其中光谱仪光纤纤芯直径为 400 μm ,数值孔径为 0.22。由(2)式,耦合系统拉格朗日-赫姆霍兹不变量的最大值为:

$$J_{\max} = NA \cdot \frac{d}{2} = 0.044 \text{ mm} . \quad (4)$$

由于激光等离子体的直径 d_0 为 3 mm,则激光等离子体的入射孔径角即耦合系统的物方孔径角 u 为:

$$u = \frac{2J_{\max}}{d_0} = 0.0293 . \quad (5)$$

大量试验表明,采用上述激光器时,当耦合透镜组距离样品表面 100 mm 或更远距离时,由会聚激光光束激发样品表面而导致的样品粉尘的溅射不会污染到耦合透镜组。因此耦合系统的物方距离 L 为 100 mm。耦合系统的入射光瞳的直径 D 为:

$$D = 2Lu = 5.86 \text{ mm} , \quad (6)$$

由于光纤的数值孔径 NA 为 0.22,则光纤与耦合透镜组的距离 L' 为:

$$L' = \frac{D}{2NA} = 13.32 \text{ mm} . \quad (7)$$

手持式系统的研发设计主要是针对土壤以及固体废弃物中镉、铜、镍、铅以及铬等重金属元素,而针对这些元素所选取的 LIBS 分析线除镉元素以外其余都集中在 300~500 nm 之间,因此选取主波长为夫琅禾费谱线 h 线所对应的 410.175 nm。

综上所述,等离子体发射光光纤耦合系统可以看作物距 L 为 100 mm、像距 L' 为 13.32 mm 以及系统孔径 D 为 5.86 mm 的成像系统,且系统工作的波段为 300~500 nm,主波长为 410.175 nm。当耦合系统以较高的像质将激光等离子体成像到光纤端面时,那些理论上可以被全部耦合进入光纤的光能才能以较高的效率被耦合进入光纤。在耦合系统设计中,寻找合适的透镜组结构,从而得到成像质量较高的光学系统是设计的最终目标。

2.3 耦合系统设计

系统工作的部分波段位于紫外波段,因此耦合系统所采用的材料应为紫外透过材料。常用紫外透过材料为熔融石英、氟化钙以及氟化镁等材料。但是由于氟化钙材料易潮解,氟化镁成本较高等原因,且系统工作波段范围仅为可见光波段范围的一半,通过微调光学系统最后一面与光纤端面的距离即可实现针对不同分析波长的对焦,因此设计时暂时不考虑色差,系统设计采用单一材料熔融石英。一般双透镜收集系统首先采用一片单透镜将等离子体辐射出的信号光进行准直,然后采用另一片单透镜将准直后的信号光会聚耦合进入光纤的纤芯内。基于上述设计指标的考虑,单片会聚透镜须将准直的平行光会聚到镜组以后 13.32 mm 处,透镜焦距较小,相对孔径可达 0.44。因此单会聚透镜的结构将引入较大的高级单色像差,不利于各种单色像差的校正,成像质量较差。若将单会聚透镜用反远距镜头结构替代,可以有效降低会聚透镜组中各单透镜所承担的光焦度,避免了高级像差的引入。因此,耦合系统包含单片准直透镜以及由正、负单透镜组成的反远距镜头结构,为三镜片结构。

激光等离子体直径仅为 3 mm,且准直单透镜本身即为耦合系统的入射光瞳,光瞳直径仅为 5.86 mm,因此单透镜对等离子体发射光的准直为小视场、小孔径案例,球差与正弦差是影响透镜对等离子体发射光束准直质量的主要单色像差因素。基于光路可逆原理,认为物方入射光束为平行光束,经透镜会聚后聚焦于透镜后方 100 mm 处,边缘光线入射高度为 2.93 mm。平行光入射时单透镜的 P 、 W 规划值为:

$$\bar{P}^{\infty} = aQ^2 + bQ + c , \quad (8)$$

$$\bar{W}^{\infty} = kQ + s , \quad (9)$$

式中

$$a = 1 + \frac{2}{n} = 2.361, \quad (10)$$

$$b = \frac{3}{n-1} = 6.397, \quad (11)$$

$$c = \frac{n}{(n-1)^2} = 6.678, \quad (12)$$

$$k = 1 + \frac{1}{n} = 1.681, \quad (13)$$

$$s = \frac{1}{n-1} = 2.132, \quad (14)$$

$$\bar{\rho}_2^\infty = 1 + Q, \quad (15)$$

$$\bar{\rho}_1^\infty = \frac{n}{n+1} + Q, \quad (16)$$

n 为熔融石英玻璃在夫琅禾费谱线h线处的折射率。综上(8)~(16)式,当 $Q = -1.355$ 时 \bar{P}^∞ 取得最小值, \bar{W}^∞ 的值较小。相应的,球差取得最小值,正弦差的值较小。此时对应的单透镜两个球面的规划曲率 $\bar{\rho}_1^\infty = 0.01777 \text{ mm}^{-1}$, $\bar{\rho}_2^\infty = -0.00355 \text{ mm}^{-1}$ 。根据单透镜的焦距值,最终得到单透镜的两个球面曲率半径分别为: $r_1 = 56.275 \text{ mm}$, $r_2 = -281.69 \text{ mm}$ 。

会聚透镜组采用反远距镜头结构,其焦距为13.32 mm。反远距镜头由相隔一定距离的负、正单透镜构成。负、正透镜间隔的增大可以减小正、负镜所承担的光焦度。但是由于系统结构尺寸要求的限制,要求耦合系统的长度小于等于30 mm,因此将负、正透镜间的初始间隔设置为30 mm。为避免发生其中某一透镜承担较大光焦度导致透镜前后球面曲率较大从而产生较大的高级像差,负、正透镜间光焦度的分配应当均衡^[9]。例如,将负、正透镜的光焦度分别设置为 -0.05 mm^{-1} 与 0.05 mm^{-1} 。负、正透镜的初始结构均采用对称结构,根据透镜光焦度与折射面曲率的关系:

$$\Phi = (n-1)(\rho_1 - \rho_2), \quad (17)$$

得到负、正透镜前后表面的曲率半径大小的初始值均为18.76 mm。

综上耦合系统初始结构的计算结果,借助Zemax光学设计软件对系统初始结构进行优化。优化函数采用默认优化函数即可,并且考虑到某光学加工公司已有光学样板,在优化过程中需控制系统各表面曲率小于 0.125 mm^{-1} ,同时控制系统第一面与像面之间的间隔小于30 mm。最终得到的耦合系统结构由三片透镜构成,设计结果如表1。

表1 耦合系统结构参数

Table 1 Structure parameters of coupling system

Lens surface	Surface radius /mm	Thickness /mm
1	29.8	2.0
2	-12.7	0.5
3	-9.4	2.1
4	-14.7	12.9
5	8.3	3.0
6	-29.2	-

其中系统通光孔径为6 mm,透镜材料为熔融石英(JGS1)。透镜组最后一面与光纤端面的距离因分析波长的不同而不同,通过带刻度的微调旋钮结构可以实现该距离从6~7.6 mm的精确变化。

2.4 耦合系统等离子体发射光光纤耦合效率分析

耦合系统的成像质量与一般双透镜收集系统相比有了明显地提升,例如在夫琅禾费谱线h线处耦合系统与双透镜收集系统的调制传递函数(MTF)曲线如图2所示。

在0~200线对/mm处,耦合系统的MTF值均大于0.1,成像质量较好,而双透镜收集系统的MTF值却随着线对数的提高迅速下降并接近零值,两者的MTF曲线差别明显。耦合系统设计的目的在于将满足(3)~(5)式的等

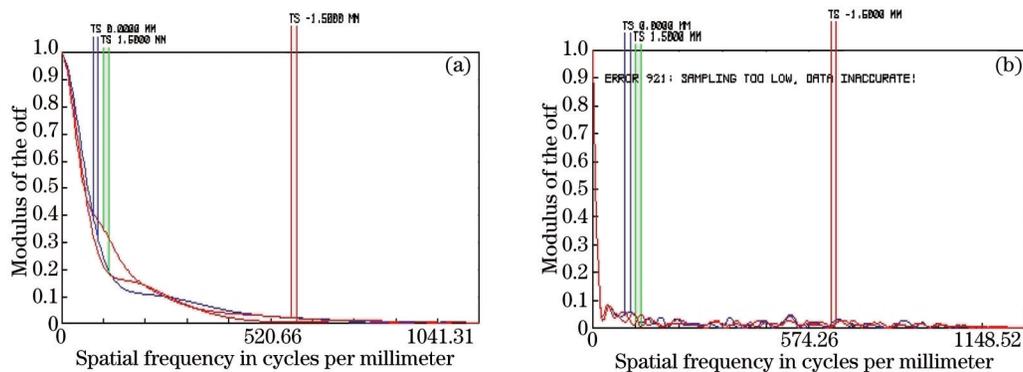


图2 耦合系统与双透镜收集系统 MTF 曲线。(a) 耦合系统 MTF 曲线; (b) 双透镜收集系统 MTF 曲线

Fig.2 MTF of coupling system and double lenses collecting system. (a) MTF of coupling system; (b) MTF of double lens collecting system

离子体发射光束高效率的耦合进入光谱仪光纤,因此耦合效率是评价耦合系统设计质量的重要指标。镉、铜、镍、铅与铬元素所对应的 LIBS 分析线波长以及相应的耦合系统最后一面与光纤端面的距离如表 2 所示。

表 2 元素分析线波长以及相应的耦合系统与光纤间距离

Table 2 Analysis lines of elements and corresponding distances between coupling system and optical fiber

Element	Analysis wavelength /nm	Distance between system and fiber /mm
Cd	214.441	6.0
Cu	324.754	7.2
Ni	352.454	7.3
Pb	405.78	7.5
Cr	427.48	7.6

根据表 2 数据,Zemax 光学设计软件针对上述不同分析线波长可以给出光学系统的光纤耦合效率计算结果。针对上述各个元素所对应的分析线,将耦合系统的耦合效率与双透镜收集系统耦合效率进行比较,如图 3 所示。

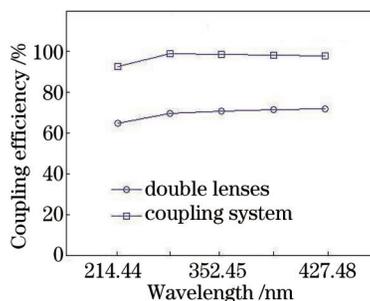


图 3 不同分析线波长处两种收集方式下的耦合效率

Fig.3 Coupling efficiencies obtained by two collection methods at different analysis wavelengths

其中双透镜收集系统的结构参数如表 3 所示。

表 3 双透镜收集系统结构参数

Table 3 Structure parameters of double lenses collecting system

Lens surface	Surface radius /mm	Thickness /mm
1	49.9	4.0
2	Infinity	10.0
3	12.2	3.0
4	-12.2	-

在紧贴双透镜收集系统前加入限制孔径光阑,使得收集系统的通光孔径为 6 mm,与所设计的耦合系统保持一致。限制孔径后的双透镜收集系统虽然在高斯光学计算中满足(3)~(5)式,但是由于实际中其成像质

量较差,各种像差的存在导致光纤端面处像点的尺寸较大,从而使得一部分光束无法进入光纤的纤芯内,双透镜收集系统对上述各元素分析线波长的耦合效率介于65%到72%之间。而由于所设计的耦合系统成像质量较高,导致其耦合效率在上述各元素分析线波长处均大于92%,与双透镜收集系统相比有了显著地提高。另外,虽然耦合系统在设计中忽略了色差的存在,但是通过上述Zemax软件模拟分析可以看出,色差的影响可以通过微调耦合系统最后一面与光纤端面之间的距离予以消除。例如对于分析线远离主波长410.175 nm的镉元素来说,该元素等离子体发射光耦合效率与其他分析线在主波长附近的元素相比仅下降了6%左右。由此也可以验证,在设计中采用暂时忽略色差因素并最终通过微调光纤端面与耦合系统的距离来消除色差影响的方案是合理的。

3 实验分析

3.1 土壤中铬元素的检测分析

实验中配制了含铬元素浓度从57.15到772.65 ppm的一系列土壤样品,并将其研磨过筛后压制成圆形薄片。实验中选取的铬元素的分析线为427.48 nm,在检测样品时,分别采用上述耦合系统与双透镜系统收集等离子体发射光,并对各自获取的光谱数据进行了分析与对比。两种收集方式下所得光谱数据在427.48 nm处的强度值与信噪比如图4所示。

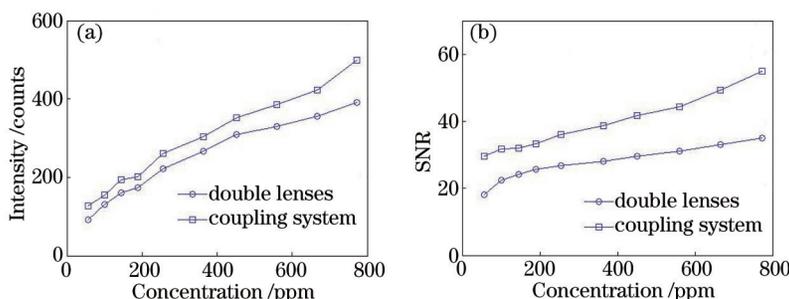


图4 两种收集方式所获取光谱的信号强度与信噪比。(a) 信号强度;(b) 信噪比

Fig.4 Spectral intensities and signal to noise ratios obtained by two collection methods. (a) Signal intensities; (b) SNR

从图中可以看出,耦合系统所获取光谱特征谱线强度和信噪比都明显高于双透镜收集系统所获取光谱的相应值。由于所获取谱线强度和信噪比的提高,铬元素的检出限也相应的降低,两种收集方式下铬元素的定标曲线如图5所示。

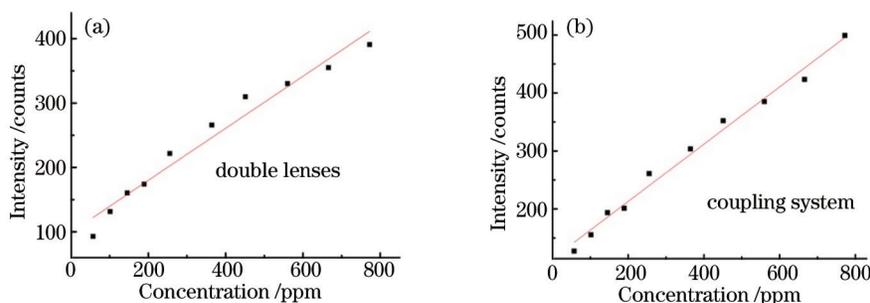


图5 两种收集方式下所得土壤中铬元素的定标曲线。(a) 双透镜收集系统所得定标曲线;(b) 耦合系统所得定标曲线

Fig.5 Calibration curves of Cr in soil obtained by two collection methods. (a) Calibration curve obtained by double lenses collecting system; (b) calibration curve obtained by coupling system

双透镜收集系统对应的定标曲线的拟合相关系数为0.963,而耦合系统对应的定标曲线拟合相关系数可以达到0.987,耦合系统的定标曲线拟合相关系数得到了提高。根据上述定标曲线,计算得到两种收集方式下铬元素的检出限分别为55.2 ppm和45.3 ppm。将上述结果总结如表4所示。

由耦合系统获取光谱数据拟合得到的定标曲线线性相关性与双透镜收集系统相比有了进一步提高,同时计算所得铬元素的检测限也降低了近10 ppm。检测限的降低也可以通过两种收集方式下在检测低浓度样品时所获取光谱的明显差异进一步说明。例如对于含铬元素浓度为57.15 ppm的土壤样品进行检测时,

表 4 两种收集方式下铬元素的检出限

Table 4 Limits of detection of Cr obtained by two collection methods

Collection method	Limit of detection /ppm	Correlation coefficient
Double lenses	55.2	0.963
Coupling system	45.3	0.987

两种收集方式下所得光谱数据在铬元素分析线 427.48 nm 附近的光谱图如图 6 所示。

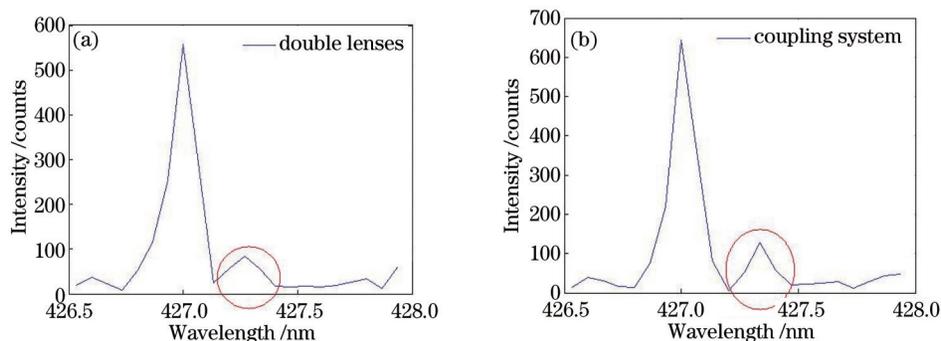


图 6 两种收集方式下所得 427.48 nm 附近光谱图。(a) 双透镜收集系统所得光谱图; (b) 耦合系统所得光谱图

Fig.6 Spectrums near 427.48 nm obtained by two collection methods. (a) Spectrum obtained by double lenses collection system lens; (b) spectrum obtained by coupling system

其中光谱仪存在约 0.2 nm 的波长漂移。从图中可以明显看出,对于相同浓度的铬元素含量,与双透镜收集系统所获取的等离子体发射光谱相比,采用耦合系统收集时,铬元素特征峰的强度有了相应的提高,且谱线的线型也有了明显的改善。

3.2 铅蓄电池厂废弃物含铅污泥中铅元素的检测分析

将便携式 LIBS 系统应用到工业固体废弃物现场检测中,可以迅速识别废弃物中重金属污染元素,为后续固体废弃物的处理提供重要科学依据。实验以检测某铅蓄电池厂含铅污泥中的铅元素为例,由于含铅污泥基体的物理特性,会聚激光光束作用到样品表面后产生等离子体的同时并不会引起明显的样品粉尘溅射,因此采用光纤直接接收等离子体发射光也是可行方案。分别采用光纤直接接收、双透镜收集系统以及上述所设计的耦合系统对等离子体发射光进行收集,通过对各自所获取的光谱数据进行对比分析,进一步验证所设计耦合系统在接收等离子体发射光时的优越性。

为了模拟固体废弃物的现场检测,实验中并没有对含铅污泥样品进行研磨压片处理,而是对未经任何处理的、体积大小基本一致的一些列样品进行检测,并分析三种收集方式下的光谱数据,含铅污泥样品如图 7 所示。



图 7 含铅污泥样品

Fig.7 Samples of sludge containing Pb

上述样品由同一时间,同一地点采集得到,其所含铅元素浓度也基本一致。实验中重复 20 次随机选取样品并放置到样品台上,然后分别采用上述三种等离子体发射光收集方式对样品进行检测,得到 20 组光谱数据。选取铅元素的分析线为 405.78 nm,三种收集方式下特征峰强度值、特征谱线信噪比以及阻尼最小二乘法所得特征峰洛伦兹拟合相关系数的对比如图 8 所示。

从图中可以看出,在 20 次随机样品检测中,光纤直接接收的方式所得光谱的特征峰强度值、特征谱线信噪比以及阻尼最小二乘法所得特征峰洛伦兹拟合相关系数数值均较低,且不稳定。虽然双透镜收集系统接收

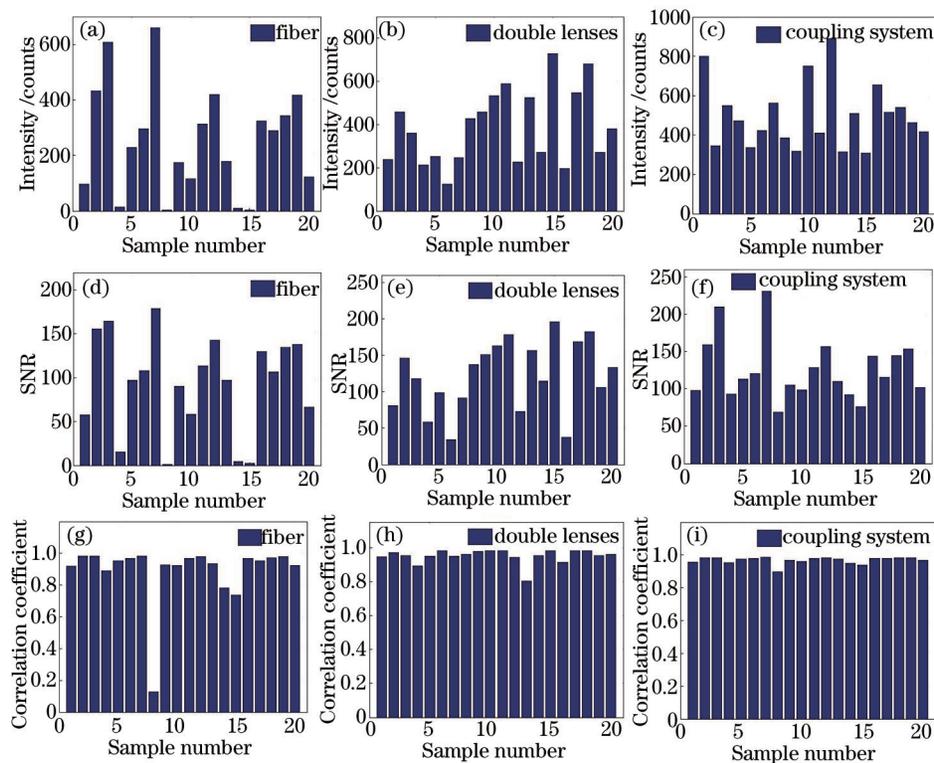


图8 三种收集方式所得光谱的数据分析对比。(a)、(d)、(g) 光纤直接收集所得光谱的数据分析；
(b)、(e)、(h) 双透镜收集系统所得光谱的数据分析；(c)、(f)、(i)耦合系统所得光谱的数据分析

Fig.8 Contrast of data analysis of spectrums obtained by three collection methods. (a)、(d)、(g) Data analysis of spectrums obtained by optical fiber; (b)、(e)、(h) data analysis of spectrums obtained by double lenses collecting system; (c)、(f)、(i) data analysis of spectrums obtained by coupling system

时上述值有所提高,且稳定性也得到了改善,但采用耦合系统接收时所得上述值有了进一步提高,同时稳定性也最好。将上述光谱数据分析结果总结如表5所示。

表5 三种收集方式所获取光谱数据分析结果总结

Table 5 Summary of the results of analyzing the spectrums obtained by three collection methods

	Fiber	Double lenses	Coupling system
Average of intensity	252.59	386.18	498.36
Average of SNR	93.07	121.23	125.93
Average of correlation coefficient	0.892	0.95	0.968
Standard deviation of intensity	193.49	173.44	166.66
Standard deviation of SNR	55.54	48.04	41.36
Standard deviation of correlation coefficient	0.192	0.042	0.022

从表中可以看出,在20次随机样品实验中,特征谱线强度、信噪比以及特征谱线洛伦兹拟合相关系数的平均值在光纤直接接收等离子体发射光的情况下最低,在耦合系统收集的情况下最高,而相应数据的标准偏差却在采用耦合系统收集时达到最小值,即稳定性最好。在采用耦合系统收集等离子体辐射光时,所获得的特征谱线强度高、谱线更易于识别且光谱数据稳定。因为进行随机样品检测,所以不同样品表面形状各异,会聚激光光束作用到样品表面后激发出的等离子体的形状及其发光特性会因为表面形状的不同而出现差异。当采用光纤直接收集时,由于等离子体发射光耦合效率较低,所得光谱数据更容易受到样品表面形状的影响,从而导致特征峰强度、信噪比和特征峰洛伦兹拟合相关系数平均值较低,标准偏差较大;而采用耦合系统收集时,由于耦合效率较高,最终所得光谱数据受到的影响较小,从而导致上述平均值较高,标准偏差较低。

4 结 论

在土壤、工业固体废弃物重金属元素的激光诱导击穿光谱现场检测中,设计得到的三镜片结构的激光

等离子体发射光光纤耦合系统的耦合效率较高,系统对铅、铜、镍、铬以及镉等元素所辐射的特征光谱信号的光纤耦合效率均高于92%。同时,由于耦合效率较高,与双透镜收集系统收集等离子体发射光相比,采用所设计的耦合系统收集时所得元素检出限较低;对相同的样品进行多次随机检测时,与光纤直接接收和双透镜收集系统相比,采用耦合系统时待测元素特征谱线更加明显并易于识别,且光谱数据稳定,更利于后续的光谱分析与元素浓度定量反演。而且耦合系统通光孔径仅需要5.86 mm,总长小于30 mm,结构紧凑、体积小、质量轻,适用于现场、在线检测中对激光等离子体发射光的收集,同时也为便携式土壤、工业固体废弃物重金属LIBS现场检测系统的设计提供了技术与数据参考。

参 考 文 献

- 1 Celio Pasquini, Juliana Cortez, Lucas M C Silva, *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy[J]. J Braz Chem Soc, 2007, 18(3): 463-512.
- 2 Kyuseok Song, Yong-Il Lee, Joseph Sneddon. Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy [J]. Appl Spectrosc Rev, 2002, 37(1): 89-117.
- 3 M Rawat, M C Z Moturi, V Subramanian. Inventory compilation and distribution of heavy metals in wastewater from small-scale industry area of Delhi, India[J]. J Environ Monit, 2003, 5(6): 906-912.
- 4 J V Rios-Arana, E J Walsh, J L Gardea-Torresdey. Assessment of arsenic and heavy metal concentrations in water and sediments of the Rio Grande at El Paso-Juarez metroplex region[J]. Environ Int, 2004, 29(7): 957-971.
- 5 S Kanga, X Sun, X Ju, *et al.*. Measurement and calculation of escape peak intensities in synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B, 2002, 192(4): 365-369.
- 6 M Baudalet, J Yu, M Bossu, *et al.*. Discrimination of microbiological samples using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(16): 163903.
- 7 David A Cremers, Rosemarie C Chinni. Laser-induced breakdown spectroscopy-capabilities and limitations[J]. Appl Spectrosc Rev, 2009, 44(6): 457-506.
- 8 W T Y Mohamed. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectroscopy with ICCD camera[J]. Opt Laser Technol, 2007, 40(1): 30-38.
- 9 Wang Pengzhan, Sun Duixiong, *et al.*. Measurement and analysis on elemental composition of mosquito coil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(3): 033001.
王鹏展, 孙对兄, 等. 蚊香元素成分的LIBS检测分析[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(3): 033001.
- 10 David A Cremers, Leon J Radziemski. Hand Book of Laser- Induced Breakdown Spectroscopy[M]. Cambridge: Cambridge University, 2013: 25.
- 11 Wang Li, Xu Li, Zhou Yu, *et al.*. Dual pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Al element in $AlCl_3$ aqueous an 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.
- 12 Yang Liu, Chen Yanping, Xu Jianqiu, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of liquids[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(10): 100001.
杨 柳, 陈燕萍, 徐剑秋, 等. 激光诱导击穿光谱在液体样品分析中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(10): 100001.
- 13 Chen Xinglong, Dong Fengzhong, Tao Guoqiang, *et al.*. Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(12): 1215001.
陈兴龙, 董凤忠, 陶国强, 等. 激光诱导击穿光谱在地质录井岩性快速识别中的应用[J]. 中国激光, 2013, 40(12): 1215001.
- 14 Zheng Meilan, Yao Mingyin, He Xiuwen, *et al.*. Improving detection sensitivity of Cu in sewage by laser induced breakdown spectroscopy using filter paper enrichment[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(7): 073004.
郑美兰, 姚明印, 何秀文, 等. 基于滤纸富集法提高LIBS检测水体Cu灵敏度的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(7): 073004.
- 15 Andrey M Popov, Francesco Colao, Roberta Fantoni. Enhancement of LIBS signal by spatially confining the laser-induced plasma [J]. J Anal At Spectrom, 2009, 24(5): 602-604.
- 16 Guo L B, Hu W, Zhang B Y, *et al.*. Enhancement of optical emission from laser-induced plasmas by combined spatial and magnetic confinement[J]. Optics Express, 2011, 19(15): 14067-14075.
- 17 Zhou Weidong, Li Kexue, Shen Qinmei, *et al.*. Optical emission enhancement using laser ablation combined with fast pulse discharge[J]. Optics Express, 2010, 18(3): 2573-2578.
- 18 Zhang Yimo. Applied Optics[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2007: 19-27.
张以谟. 应用光学[M]. 北京: 电子工业出版社, 2007: 19-27.
- 19 Xiao Zexin. Engineering Optical Design[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2007: 15-23.
萧泽新. 工程光学设计[M]. 北京: 电子工业出版社, 2007: 15-23.

栏目编辑: 刘丰瑞