

激光诱导液相基质等离子体的空间演化特性

余建立^{1,2}, 李乘¹, 姚关心¹, 杨新艳¹, 张先燧¹, 郑贤锋¹, 崔执凤^{1*}

¹安徽师范大学光电材料科学与技术安徽省重点实验室, 安徽 芜湖 241000;

²巢湖学院电子工程学院, 安徽 巢湖 238000

摘要 为了揭示液相基质激光诱导击穿光谱(LIBS)与固相基质 LIBS 特性差异的产生机理,采用液体射流取样技术,利用脉冲激光烧蚀 CrCl₃ 水溶液产生激光等离子体,研究了等离子体中 Cr 元素发射光谱、等离子体电子温度和电子密度的空间演化特性。结果表明:相对于固相基质等离子体,液相基质激光等离子体存在明显不同的空间演化特性,在激光束传播方向上,等离子体可以沿着激光束传播方向膨胀至距离射流表面 0.8 mm 处;等离子体羽发光区域的线径较小,约为 3.2 mm;离子谱线与原子谱线的峰值强度出现在不同位置,分别距离射流表面 0.8 mm 和 0.4 mm;等离子体的电子温度低,电子密度值小,在激光束传播方向上两者的变化范围分别为 2939~3611 K 和 $0.0149 \times 10^{14} \sim 4.86 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,且在离射流表面 0.8 mm 处达到最大值;与固相基质等离子体类似,液相基质等离子体的发射光谱、电子温度和电子密度的空间演化特性具有较好的空间对称性。

关键词 光谱学; 激光诱导等离子体; 液相基质; 发射光谱; 空间演化特性; 电子温度; 电子密度

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0802001

Spatial Evolution Characteristics of Laser-Induced Plasma in Liquid Matrix

Yu Jianli^{1,2}, Li Cheng¹, Yao Guanxin¹, Yang Xinyan¹, Zhang Xianyi¹,
Zheng Xianfeng¹, Cui Zhifeng^{1*}

¹Key Laboratory of Optoelectronic Materials Science and Technology of Anhui Province,
Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China;

²School of Electronic Engineering, Chaohu University, Chaohu, Anhui 238000, China

Abstract In order to reveal the generation mechanistic of laser-induced breakdown spectroscopy characteristic difference between liquid and solid matrices, spatial evolution characteristics of Cr-element emission spectra, electron temperature, and electron density of the plasma generated via the pulsed laser ablation of a CrCl₃ aqueous solution using liquid jet sampling technology are investigated. Results show that the laser-induced plasma in the liquid matrix has distinctly different spatial evolution characteristics compared with that in the solid matrix. Along the direction of the laser beam, the plasma can expand up to 0.8 mm away from the jet surface and the plasma plume has a small linear diameter of approximate 3.2 mm. Further, the maximum intensities of ionic and atomic spectral lines appear 0.8 mm and 0.4 mm away from the jet surface, respectively. Simultaneously, the electron temperature and electron density of the plasma are small and slightly vary within 2939-3611 K and $(0.0149-4.86) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, respectively, along the laser beam direction. Maximum values are observed at 0.8 mm away from the jet surface. Similar to the solid-matrix plasma, the spatial evolution characteristics of plasma emission spectra, electron temperature, and electron density of the liquid-matrix plasma have good spatial symmetry.

Key words spectroscopy; laser-induced plasma; liquid-matrix; emission spectrum; spatial evolution characteristics; electron temperature; electron density

OCIS codes 140.3440; 300.6365; 350.5400

收稿日期: 2019-03-01; 修回日期: 2019-03-28; 录用日期: 2019-04-03

基金项目: 国家自然科学基金(61475001)、国家青年科学基金(61805002)、安徽省重点研究与开发(1804a0802193)、安徽高校自然科学研究项目(KJ2018A0308, KJ2016A509)、安徽师范大学创新基金(2018XJJ104)

* E-mail: zfcui@ahnu.edu.cn

1 引言

利用高功率密度脉冲激光与物质相互作用产生等离子体的发射光谱完成物质元素成分定性与定量分析的技术被称为激光诱导击穿光谱(LIBS)技术,该技术具有对样品无要求、处理简单、多元素同时分析、在线实时分析、远距离探测等许多独特的优点,已在环境科学^[1-2]、地质学^[3-4]、生物学^[5]、医疗^[6]和材料^[7]等领域得到了广泛应用。LIBS技术在固相基质探测研究中表现出非常突出的优势,在分析技术参数上可与传统的分析技术相媲美^[8-12]。但将LIBS技术应用于液相基质中痕量成分的分析仍是光谱分析工作者面临的挑战,尤其是对水中痕量重金属元素的定量分析,具体表现为灵敏度低、重复性差等^[13-17]。要解决这一问题,需要从LIBS技术的物理学基础,即激光诱导等离子体的特性出发,研究液相基质激光等离子体特性的差异。

由于激光诱导等离子体是在时间和空间上的非稳态等离子体,因此研究激光等离子体的特性需要研究其时间和空间的演化特性,而现有的报道仅限于对液相基质激光诱导等离子体时间演化特性的研究,主要是通过实验测定等离子体发射光谱、电子温度、电子密度的时间演化特性^[18-23],而且这些特性对LIBS技术性能的影响还有待进一步深入研究。目前,对液相基质激光等离子体空间演化特性的研究还很少。Boussaïdid等^[23]研究了激光脉冲作用于蒸馏水表面形成的等离子体的时空演化,但仅讨论了 H_{β} 线的强度和电子密度的空间演化特性,得到了空间等离子体分布均匀的结论,目前还不清楚液相基质与固相基质激光等离子体在空间演化特性上的不同,以及其对LIBS技术性能的影响,故需要进一步开展探索性研究,为解决LIBS技术应用于液相基质中的瓶颈问题寻求原理支撑和实验方案。

为了揭示液相基质LIBS与固相基质LIBS特性差异的产生机理,本文基于液体射流取样技术,利用脉冲激光烧蚀 CrCl_3 水溶液产生激光等离子体,研究等离子体中Cr元素发射光谱、等离子体电子温度和电子密度的空间演化特性。利用实验测定的Cr元素的空间分辨发射光谱强度分别计算了空间分辨等离子体的电子温度和电子密度,得到了液相基质激光等离子体相对于固相基质等离子体在空间演化特性上的差异,并对实验结果进行了分析和讨论。

2 实验

LIBS实验装置简图如图1所示,主要由Nd:YAG脉冲激光器、射流取样系统、光学系统和光谱采集系统组成。其中:激光器采用调Q Nd:YAG脉冲激光器(Spectra-Physics, LAB170-10),波长为355 nm,重复频率为10 Hz,脉宽为7 ns,单脉冲能量在0~200 mJ范围内可调;射流取样系统采用液体射流取样技术,利用蠕动泵控制水溶液的流速,由硅胶管将待测样品的水溶液经直径为0.5 mm的玻璃喷嘴形成稳定的液体射流;光学系统主要由会聚透镜(lens 1)、成像透镜(lens 2)及显微镜组成,会聚透镜的焦距为30 cm,成像透镜的焦距为5.5 cm;光谱采集系统由中阶梯光栅光谱仪(ARYELLE 200, LTB)、增强型电荷耦合器件(ICCD)(ANDOR, iStar, DH334T)、耦合光纤和计算机组成,其中光栅光谱仪的分辨率为 $\lambda/\Delta\lambda=7000$ 。实验所用样品为二次蒸馏水配制的 CrCl_3 水溶液,Cr元素的体积分数为0.5%。

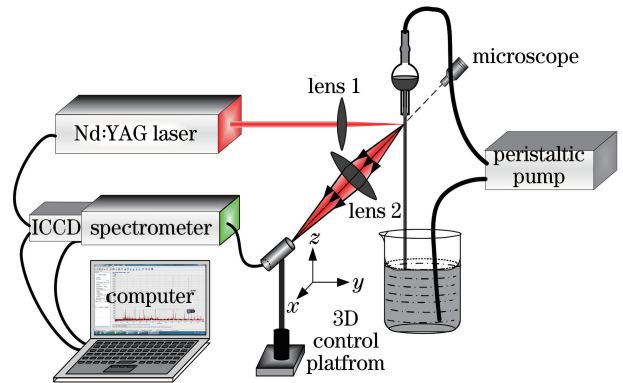


图1 LIBS实验装置图

Fig. 1 Schematic of LIBS experimental setup

实验时,激光器工作在外触发状态,ICCD门信号由激光的Q开关同步输出触发。脉冲激光束经石英聚焦透镜聚焦到玻璃喷嘴下方竖直向下的液体射流表面,高功率密度激光对液体射流表面进行烧蚀,形成激光诱导等离子体,等离子体中处于不同激发态的原子和离子的自发辐射跃迁产生激光等离子体发射光谱。在与激光束垂直的方向上,激光等离子体发射光谱信号通过成像透镜5倍放大成像于光纤探头,光纤探头和成像透镜分别置于一个精密可调节的三维(3D)调节架上,光纤探头的入射光孔径为0.50 mm,可在与成像系统光轴垂直的平面内上下、左右移动,调节精度可达 $10\ \mu\text{m}$,固定液体射流和成像透镜的位置,并左右调节光纤探头的位置,即

可得到等离子体在纵向(与激光束平行的方向)不同位置发射的光谱信号,整个成像定位系统如图 2 所示。其中,显微镜用于观察光纤探头、等离子体的空间位置,并精确确定光纤探头的位置。光纤探头接收到的光谱信号由光纤耦合进入中阶梯光栅光谱仪分光后,再经 ICCD 输出信号并输入计算机,计算机通过 Sophi 软件控制 ICCD 的门宽、延时、曝光时间、增益等参数,并完成信号的采集和处理。本实验的 ICCD 参数设置如下:门宽为 $3 \mu\text{s}$,延时为 $0.8 \mu\text{s}$,曝光时间为 3000 ms ,增益为 3000 ,液体射流的流速为 60 mL/min ,采集光谱平均次数为 20 。通过调节入射光阑的大小来改变脉冲激光的能量,使入射到射流表面的激光能量固定为 25 mJ 。

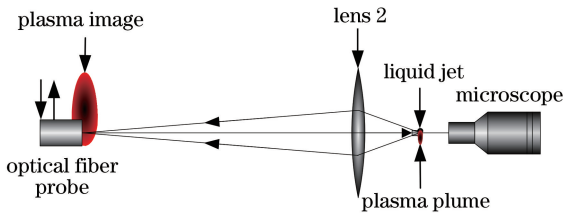


图 2 成像及观测系统示意图

Fig. 2 Schematic of imaging and observation system

3 实验结果与分析

3.1 发射光谱的空间演化特性

实验测得的等离子体中 Cr 元素的发射光谱如图 3 所示。光谱由叠加在连续谱上的特征谱线组成,根据测定的发射光谱结构并参照美国国家标准局(NIST)数据库,对采集的光谱线进行元素归属,结果如表 1 所示(λ 、 A_{ki} 、 g_k 、 E_k 分别为发射谱线波长、跃迁概率、统计权重和激发态能级能量)。从图 3 中可以看到波长为 $283.56, 284.32, 284.98 \text{ nm}$ 的 Cr II 的 3 条离子线具有较大的强度,这说明等离

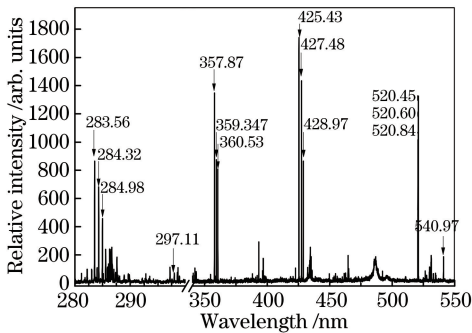


图 3 实验测得的 Cr 元素的等离子体发射光谱

Fig. 3 Plasma emission spectrum of Cr element measured in experiment

子体中 Cr 的一价离子具有可观测的浓度。此外,从光谱图还可以看出,Cr 元素的等离子体发射光谱线有较大的强度,且未出现自吸收现象。

表 1 Cr 元素谱线的归属

Table 1 Assignment of Cr-element spectral lines

Ion	λ / nm	$A_{ki} / (10^8 \text{ s}^{-1})$	g_k	E_k / eV
Cr I	297.11	0.710	7	5.155
Cr I	357.87	1.480	9	3.465
Cr I	359.35	1.500	7	3.450
Cr I	360.53	1.620	5	3.438
Cr I	425.43	0.315	9	2.913
Cr I	427.48	0.307	7	2.899
Cr I	428.97	0.316	5	2.889
Cr I	520.45	0.509	3	3.323
Cr I	520.60	0.514	5	3.322
Cr I	520.84	0.506	7	3.321
Cr I	540.98	0.062	7	3.321
Cr II	283.56	2.000	12	5.920
Cr II	284.32	0.640	10	5.885
Cr II	284.98	0.920	8	5.855

实验测定的纵向不同位置处的等离子体发射光谱如图 4 所示。其中:波长为 $425.43, 427.48, 428.97 \text{ nm}$ 的 Cr 原子光谱线如图 4(a)所示;波长为 $283.56, 284.32, 284.98 \text{ nm}$ 的 Cr 离子光谱线如图 4(b)所示。图 4 中定义射流表面处的坐标为 0。由图 4 可以看出,纵向 $-0.8 \sim 2.3 \text{ mm}$ 范围内,分立的特征谱线叠加在连续谱上,在射流表面内部能观察到等离子体的发射光谱线,等离子体羽线径为 3.1 mm ,远小于固相基质的典型值 10 mm 。这是因为相对于固相基质,液相基质的密度小,且具有流动性和可压缩性,激光烧蚀液相基质的烧蚀效率要小得多,导致液相基质的激光等离子体羽较小。同时,由于液相基质的流动性和可压缩性,激光与射流表面作用形成的冲击波也可以沿着激光束方向传播,激光等离子体羽向流体内部膨胀,但其尺寸相比射流表面外侧要小得多,这是固相基质激光等离子体中难以观察到的。

图 5 分别给出了 Cr 原子和一价 Cr 离子光谱线积分强度的空间演化特性,可以看出:原子谱线和离子谱线的最大值位置略有差别,离子谱线峰值强度位置出现在距离射流表面 0.8 mm 处,而原子谱线峰值强度位置则出现在距射流表面 0.4 mm 处。这是由等离子体中原子和离子密度、电子温度和电子密度纵向分布特性共同决定的。一方面,在等离子体形成过程中,离子出现的时间要早于原子出现的时间^[24],导致离子密度和原子密度在不同的纵向位

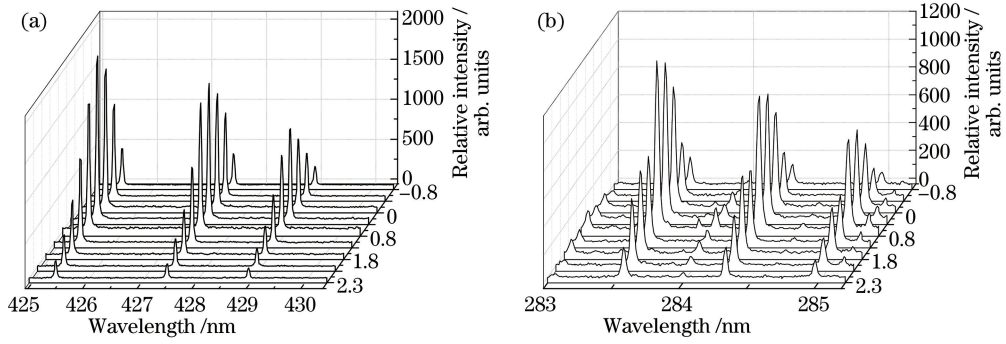


图 4 不同位置处等离子体的发射光谱。(a)波长为 425.43,427.48,428.97 nm 的 Cr 原子光谱线；
(b)波长为 283.56,284.32,284.98 nm 的 Cr 离子光谱线

Fig. 4 Emission spectra of laser-induced plasma at different positions. (a) Cr atomic spectral lines with wavelengths of 425.43, 427.48, and 428.97 nm; (b) Cr ionic spectral line with wavelength of 283.56, 284.32, and 284.98 nm

置处达到最大,离子谱线强度出现最大值的位置在原子谱线强度最大值位置之前。另一方面,在激光等离子体的形成和演化过程中,首先是脉冲激光前沿作用于射流表面,形成沿射流内侧方向的等离子体冲击波,其绝大部分被射流表面反射后形成激光束方向反方向的强冲击波,由于液相基质的可压缩性小且射流很细,故而剩下的部分冲击波导致等离子体羽沿射流表面内侧的膨胀速度很小,且等离子体羽离开射流表面的距离与演化时间成正比;随后,在射流表面外侧的强冲击波会进一步吸收脉冲激光后沿的能量,使冲击波内粒子进一步解离和电离,先

形成大量的电子和处于激发态的离子,产生持续时间较短的离子发射谱线,然后通过电子和离子的碰撞复合,形成大量的处于激发态的中性原子,最后产生持续时间较长的原子发射光谱,导致实验中观测到的离子和原子光谱线强度的最大位置不同。

由图 5 还可以看出,在激光束方向的反方向上,离子谱线和原子谱线的强度随着到射流表面距离的增加先增加后减弱。这是由等离子体中原子和离子密度、电子温度、电子密度的纵向分布特性决定的。下文有关电子温度和电子密度的空间演化特性研究支持了发射光谱线强度的空间演化特性。

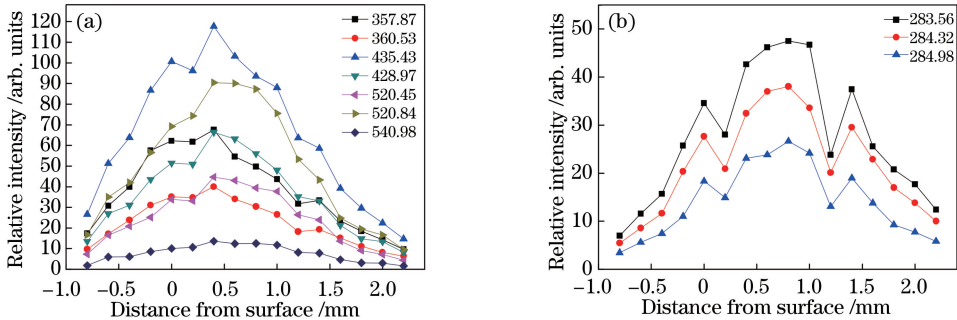


图 5 发射光谱线强度的空间演化特性。(a)原子线;(b)离子线

Fig. 5 Spatial evolution characteristics of emission spectral line intensities. (a) Atomic lines; (b) ionic lines

3.2 电子温度的测定方法

实验结果证明,在本实验所设置的参数下,产生的激光等离子体满足局部热平衡和光学薄条件,等离子体中不同能级状态的原子数分布满足玻尔兹曼分布,不同电离态上的粒子数符合 Saha 分布。考虑到光谱采集系统的效率,则实验测量的原子或离子的两能级 E_k 和 E_i 之间跃迁的谱线强度 I_λ^{ki} 为^[25]

$$I_\lambda^{ki} = \frac{hc}{\lambda} F \frac{N_0}{U(T)} A_{ki} g_k \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right), \quad (1)$$

式中: h 、 c 和 k_B 分别为普朗克常数、光速和

Boltzmann 常数; T 为电子温度; $U(T)$ 为与温度有关的配分函数; N_0 为发射粒子的总粒子数密度; F 为与实验系统有关的参数。

由(1)式可以得到:

$$\ln\left(\frac{I_\lambda^{ki} \lambda}{A_{ki} g_k}\right) = -\frac{E_k}{k_B T} + \ln\left[\frac{FhcN_0}{U(T)}\right]. \quad (2)$$

在本实验中, $\ln\left[\frac{FhcN_0}{U(T)}\right]$ 为一常数,利用实验测得的 Cr 元素的发射光谱线积分强度和已知光谱线的原子或离子光谱参数,以 E_k 为横坐标、

$\ln(I_{\lambda}^{ki} \lambda / A_{ki} g_k)$ 为纵坐标拟合可得到一条直线, 由直线的斜率 $-1/k_B T$ 可以得到等离子体的电子温度。

对于来自同一原子的两条谱线, 由(2)式可得

$$\ln\left(\frac{I_I \lambda_I}{A_I g_I}\right) = -\frac{E_I - E_{II}}{k_B T} + \ln\left(\frac{I_{II} \lambda_{II}}{A_{II} g_{II}}\right), \quad (3)$$

式中: 下标 I 和 II 分别为原子的两条不同发射谱线。

由于 Cr 原子谱线对应的各上能级所覆盖的能量范围较窄, 由此计算得到电子温度值的精确度较低, 故可以选择来自同一元素相邻电离态的发射谱线(如原子和一价离子谱线), 扩展谱线对应的各上能级间的能级覆盖范围, 对 Saha 方程进行变换^[26], 得到相邻电离级次的谱线强度应满足

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} \frac{2(2\pi m_e k_B)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{1}{n_e} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2 + E_{1p} - \Delta E}{k_B T}\right), \quad (4)$$

式中: m_e 为电子质量; E_{1p} 为低电离级次的电离电势, 其中下标 1 和 2 分别代表相邻电离级次中的高和低级次; ΔE 为等离子体中因带电粒子相互作用而产生的电离势的修正值; n_e 为电子密度, 可利用谱线的 Stark 展宽计算得到或利用 Saha-Boltzmann 方程求得。(4)式可以改写为

$$\ln\left(\frac{I_1 \lambda_1}{g_1 A_1}\right) - \ln\left[\frac{2(2\pi m_e k)^{3/2}}{h^3} \frac{T^{3/2}}{n_e}\right] = -\frac{E_1 - E_2 + E_{1p} - \Delta E}{k_B T} + \ln\left(\frac{I_2 \lambda_2}{A_2 g_2}\right). \quad (5)$$

(5)式表明可以采用同一元素的中性原子和一价离子的发射谱线来确定等离子体的温度, 对于原子谱线横坐标和纵坐标分别为 E_I 和 $\ln[I_I \lambda_I / (g_I A_I)]$, 但对于离子谱线, 横坐标和纵坐标应分别为 E^* 和 $\ln[I_I \lambda_I / (g_I A_I)]^*$, 即

$$\begin{cases} E^* = E_I + E_{1p} - \Delta E \\ \ln\left(\frac{I_I \lambda_I}{g_I A_I}\right)^* = \ln\left(\frac{I_I \lambda_I}{g_I A_I}\right) - \ln\left[\frac{2(2\pi m_e k_B)^{3/2}}{h^3} \frac{T^{3/2}}{n_e}\right] \end{cases}. \quad (6)$$

对于离子谱线, 以调节后的 E^* 、 $\ln[I_I \lambda_I / (g_I A_I)]^*$ 分别为横、纵坐标所求得的点和以原子谱线 E_I 、 $\ln[I_I \lambda_I / (g_I A_I)]$ 分别为横、纵坐标所求得的点在一条直线上, 由该直线的斜率即可求出较为精确的等离子体的电子温度, 该方法为 Saha-Boltzmann 多线图法。

从(5)式可以看出, 其等号右边第一项中的温度起主要作用。这是因为 $1/T$ 项要比 $\ln(T^{3/2})$ 变化得快很多, 这样温度可以通过迭代方法快速求得。

计算时, 先给出初始温度的估计值, 将其代入(6)式, 就可得到离子线的纵坐标值 $\ln[I_I \lambda_I / (g_I A_I)]^*$, 然后通过直线拟合可得到一个新的温度, 再将此温度值代入(6)式。这样重复多次(一般为 3 次), 最后可以得到温度的收敛值。由于多线图法可以同时选用原子谱线和离子谱线, 它们的上能级差更大, 计算得到的温度更准确。

3.3 电子温度的空间演化特性

等离子体的电子温度是描述等离子体特性的一个重要参数。利用实验测定的等离子体发射谱线的积分强度可以计算得到电子温度。在激光等离子体满足局部热平衡和光学薄条件下, 利用 Saha-Boltzmann 多线图法可以得到较为精确的电子温度。不同纵向位置处的 Saha-Boltzmann 多线图如图 6 所示, 可以看出, 在不同的空间位置上, 多线图有不同的斜率, 且线性拟合的相关系数 R^2 在 0.995 以上。

不同纵向位置处的电子温度如图 7 所示, 可以看出, 温度变化范围为 2939~3611 K, 比固相基质等离子体的电子温度(约为 10^4 K)低得多。这是由于激光与液相基质之间的相互作用相对较弱, 能量转换效率较低, 液相基质等离子体的电离度要比固相小。此外, 从图 7 中还可以看出: 在激光传播方向的反方向上, 液相等离子体的电子温度先升高后降低, 且温度最高值出现在距射流表面 0.8 mm 的位置处; 在沿着激光传播的方向上, 电子温度随着距离射流表面距离的增加逐渐减小, 整个激光诱导等离子体羽的线径约为 3.1 mm, 电子温度在纵向位置 0.8 mm 的两边具有良好的对称性, 这说明等离子体在形成过程中呈良好的纵向对称。

3.4 电子密度的空间演化特性

电子密度也是激光诱导等离子体特性的重要参数。本实验采用 Saha-Boltzmann 方程法计算电子密度。通过测定分别来自 Cr 元素的原子和一价离子的发射谱线强度来计算等离子体的电子密度, 计算公式^[27]为

$$n_e = \frac{I'_z}{I_{z+1}} 6.04 \times 10^{21} T_{ev}^{3/2} \cdot$$

$$\exp\left[-(E_{k,z+1} + E_{k,z} - \Delta E)/(k_B T)\right], \quad (7)$$

式中: $I'_z = I_z \lambda_{ki,z} / (g_{ki,z} A_{ki,z})$; ΔE 为元素处于原子态 z 的电离能; T_{ev} 为以电子伏特为单位的等离子体温度; $E_{k,z}$ 表示处于原子态 z 的上能级能量。通过测定 Cr I 357.87 nm 和 Cr II 283.56 nm、Cr I 425.43 nm 和 Cr II 283.56 nm 发射光谱线强度, 计

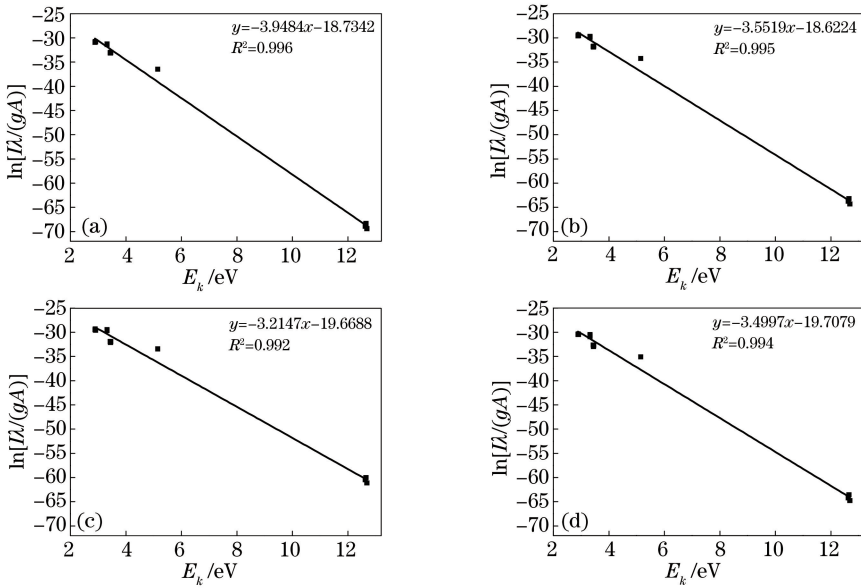


图 6 不同纵向位置处 Cr 元素等离子体发射谱线的 Saha-Boltzmann 多线图。

(a) -0.8 mm; (b) 0 mm; (c) 0.8 mm; (d) 1.6 mm

Fig. 6 Saha-Boltzmann multi-line plots of plasma emission spectral lines of Cr element at different longitudinal positions. (a) -0.8 mm; (b) 0 mm; (c) 0.8 mm; (d) 1.6 mm

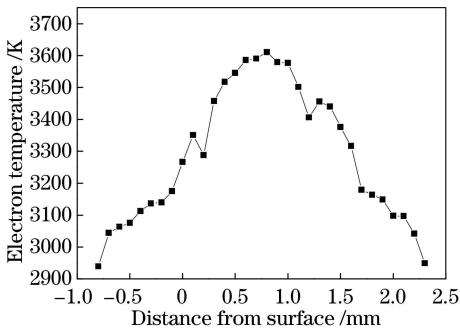


图 7 不同纵向位置处的电子温度

Fig. 7 Electron temperatures at different longitudinal positions

算得到了等离子体的电子密度, 取其平均值即可得到电子密度的实验测定值, 结果如图 8 所示。

从图 8 可以看出, 电子密度的纵向分布与电子

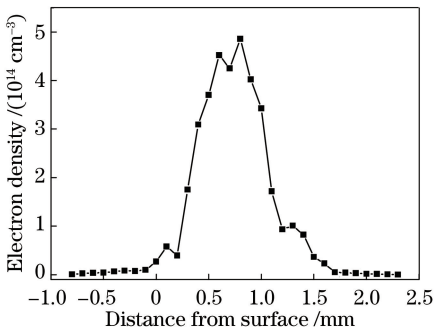


图 8 不同纵向位置处的电子密度

Fig. 8 Electron densities at different longitudinal positions

温度有类似的规律。在激光传播方向的反方向上, 电子密度呈先升高后下降的变化趋势, 电子密度变化范围为 $0.0149 \times 10^{14} \sim 4.86 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 且在离射流表面距离为 0.8 mm 的位置处, 电子密度达到最大, 为 $4.86 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 明显低于固相基质等离子体的电子密度(约为 10^{17} cm^{-3} 量级), 这与等离子体电子温度低的原因相同。由图 8 还可以看出, 电子密度在纵向距离为 0~1.6 mm 范围内变化较快, 这说明等离子体羽内的电子主要分布于这一较窄的区域内, 这与固相基质激光等离子体羽具有较宽的电子密度分布存在明显差异。另外, 在等离子体羽的边缘区域内, 等离子体的电子密度很小, 且基本保持不变, 约为 10^{12} cm^{-3} 量级, 且电子密度在纵向位置 0.8 mm 的两边也具有良好的对称性。

由图 5 可知, 原子谱线和离子谱线强度在射流表面的外侧都呈现为先增加后减小的趋势, 但其强度最大值出现在不同的纵向位置处。由图 7 和图 8 可以看出, 电子温度和电子密度在射流表面外侧也呈现出先增加后减小的趋势, 都在 0.8 mm 处达到最大值。由(1)式可知: 在等离子体中粒子数密度分布固定不变时, 电子温度的增加会导致原子和离子的发射光谱线强度增加; 但电子密度的增加会导致电子与原子、离子碰撞的消激发, 导致谱线强度减小, 等离子体中电子与离子的碰撞属于库仑碰撞, 具有非常小的碰撞截面, 导致离子的电子碰撞的消激

发系数很小,远小于原子的消激发系数^[28]。综合考虑电子温度和电子密度对原子和离子发射谱线强度的影响,可以得出如下结论:在射流表面外侧,等离子体沿纵向演化时,随着纵向距离增大,电子温度和电子密度增大,一开始电子温度导致谱线强度增强的速度大于电子密度的消激发速度,导致谱线强度持续增强;但当电子密度增大到一定程度时,其消激发速率超过谱线强度的增强,导致谱线强度呈下降趋势,从而使得实验中观测到最后出现的原子谱线强度在 0.4 mm 处达到最大,最先出现的离子谱线在 0.8 mm 处达到最大。这些结论对进一步理解激光与液相基质相互作用的物理机制,以及液相等离子体的物理特性提供了实验参考。

4 结 论

采用液体射流取样技术,利用脉冲激光烧蚀 CrCl₃ 水溶液产生激光等离子体,研究了等离子体中 Cr 元素发射光谱以及等离子体的电子温度和电子密度的空间演化特性。利用实验测定的 Cr 元素空间分辨发射光谱强度分别计算得到了空间分辨等离子体的电子温度和电子密度。结果表明:相对于固相基质等离子体,液相基质激光等离子体存在明显的空间演化特性,在激光束传播方向上,等离子体可以沿着激光束传播方向膨胀至距射流表面 0.8 mm 处;等离子体羽发光区域的线径较小,约为 3.2 mm;离子谱线与原子谱线的峰值强度出现在不同的位置,分别距射流表面 0.8 mm 和 0.4 mm;等离子体的电子温度低,电子密度很小,在激光束传播方向上,两者的变化范围分别为 2939~3611 K 和 $0.0149 \times 10^{14} \sim 4.86 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,两者均沿着激光束传播方向逐渐减小,沿激光束传播方向的反方向呈现先增大后减小的趋势,且在离射流表面 0.8 mm 处达到最大;与固相基质等离子体类似,等离子体发射光谱、电子温度和电子密度的空间演化特性具有较高的空间对称性。对实验结果进行分析、讨论后可知,原子、离子发射光谱线强度的纵向分布特性是由等离子体羽中原子和离子的数密度、电子温度、电子密度的纵向分布特性决定的。这些结论有助于进一步认识激光与液相基质相互作用的物理机制,为提升液相基质 LIBS 探测灵敏度和可重复性提供了实验方案支撑,为解决 LIBS 技术应用于液相基质中的瓶颈问题提供了新的实验思路。

参 考 文 献

[1] Gu Y H, Zhao N J, Ma M J, *et al.* Monitoring the

heavy element of Cr in agricultural soils using a mobile laser-induced breakdown spectroscopy system with support vector machine [J]. *Chinese Physics Letters*, 2016, 33(8): 085201.

- [2] Zhang Q H, Liu Y Z, Zhu R S, *et al.* Detection of Pb in atmospheric particulates with laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(12): 123002.
张启航, 刘玉柱, 祝若松, 等. 利用激光诱导击穿光谱技术探测大气颗粒物中的 Pb 元素 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(12): 123002.
- [3] Zhang Y, Li Y, Li W D, *et al.* Classification of geological samples based on soft independent modeling of class analogy using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Spectroscopy*, 2018, 2018: 3683089.
- [4] Ying L N, Zhou W D. Comparative analysis of multiple chemometrics methods in application of laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of soil elements [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(12): 1214002.
应璐娜, 周卫东. 对比分析多种化学计量学方法在激光诱导击穿光谱土壤元素定量分析中的应用 [J]. *光学学报*, 2018, 38(12): 1214002.
- [5] Chen X, Li X H, Yang S B, *et al.* Discrimination of lymphoma using laser-induced breakdown spectroscopy conducted on whole blood samples [J]. *Biomedical Optics Express*, 2018, 9(3): 1057-1068.
- [6] Teran-Hinojosa E, Sobral H, Sánchez-Pérez C, *et al.* Differentiation of fibrotic liver tissue using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Biomedical Optics Express*, 2017, 8(8): 3816-3827.
- [7] Xiu J S, Liu S M, Wang K K, *et al.* Analytical investigation of Cu(In, Ga)Se₂ thin films using laser induced breakdown spectroscopy technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(12): 1211002.
修俊山, 刘世明, 王琨琨, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的铜铟镓硒纳米薄膜的分析探测研究 [J]. *中国激光*, 2018, 45(12): 1211002.
- [8] Gatiatulina E R, Popova E V, Polyakova V S, *et al.* Evaluation of tissue metal and trace element content in a rat model of non-alcoholic fatty liver disease using ICP-DRC-MS [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2017, 39: 91-99.
- [9] de Andrade C K, de Brito P M K, dos Anjos V E, *et al.* Determination of Cu, Cd, Pb and Cr in yogurt by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry: a case study for Brazilian yogurt [J]. *Food Chemistry*, 2018, 240: 268-274.
- [10] Sun R, Ma G P, Duan X C, *et al.* Determination of cadmium in seawater by chelate vapor generation

- atomic fluorescence spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 141: 22-27.
- [11] Sereshti H, Ataolahi S, Aliakbarzadeh G, *et al.* Evaluation of storage time effect on saffron chemical profile using gas chromatography and spectrophotometry techniques coupled with chemometrics [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55(4): 1350-1359.
- [12] Saritha D. Electrochemical analysis of tungsten bronze-type phases, $W_9Nb_8O_{47}$ and $W_7Nb_4O_{31}$, synthesised by sol-gel method[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2018, 228: 218-223.
- [13] Feng Y, Yang J J, Fan J M, *et al.* Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy of a liquid jet [J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): C70-C74.
- [14] Lee D H, Han S C, Kim T H, *et al.* Highly sensitive analysis of boron and lithium in aqueous solution using dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(24): 9456-9461.
- [15] Wang L, Xu L, Zhou Y, *et al.* Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Al element in $AlCl_3$ aqueous and mixed compound solutions [J]. *Chinese Journal of 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.
- [16] Zhang Y W, Gao X, Zhang Y, *et al.* Investigation of Cu concentration in the $CuSO_4$ solution by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(8): 2308-2311.
张亚维, 高勋, 张原, 等. $CuSO_4$ 溶液中 Cu 元素浓度的激光诱导击穿光谱测量研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(8): 2308-2311.
- [17] Yang X Y, Guo L B, Li J M, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy of liquid solutions: a comparative study on the forms of liquid surface and liquid aerosol [J]. *Applied Optics*, 2016, 55(26): 7406-7411.
- [18] Wang C H, Dai L, Zhang X Y, *et al.* Investigation on laser-induced breakdown spectroscopy of $AlCl_3$ water solution [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2006, 33(9): 1190-1194.
王传辉, 戴琳, 张先焱, 等. $AlCl_3$ 水溶液的激光诱导击穿光谱研究 [J]. *中国激光*, 2006, 33(9): 1190-1194.
- [19] Ohba H, Saeki M, Wakaida I, *et al.* Effect of liquid-sheet thickness on detection sensitivity for laser-induced breakdown spectroscopy of aqueous solution [J]. *Optics Express*, 2014, 22(20): 24478-24490.
- [20] Chen J, Li X M, Gu Y, *et al.* Probing mesoscopic process of laser ablation in liquid by integrated method of optical beam deflection and time-resolved shadowgraphy [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 489: 38-46.
- [21] Ilyin A A, Golik S S, Babiy M Y, *et al.* Spectral and temporal characteristics of Ba I emission in femtosecond laser-induced breakdown on the surfaces of aqueous solutions [J]. *Technical Physics Letters*, 2017, 43(9): 860-862.
- [22] Fu Y X, Xu L, Wang L, *et al.* An investigation on the laser-induced breakdown spectroscopy of the trace heavy metal element Pb in liquid matrix [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2018, 35(1): 84-88.
傅院霞, 徐丽, 王莉, 等. 液相基质中微量金属元素 Pb 的激光诱导击穿光谱研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2018, 35(1): 84-88.
- [23] Boussaïdi S, Hannachi R, Ghalila H, *et al.* Spatial and temporal characterization of distilled water plasma using laser-induced breakdown spectroscopy: effect of self-absorption on plasma parameters [J]. *Spectroscopy Letters*, 2008, 41(8): 369-375.
- [24] Kumar N, Dash S, Tyagi A K, *et al.* Dynamics of plasma expansion in the pulsed laser material interaction [J]. *Sadhana*, 2010, 35(4): 493-511.
- [25] Aguilera J A, Aragón C. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(12): 1861-1876.
- [26] Yalçın Ş, Crosley D R, Smith G P, *et al.* Influence of ambient conditions on the laser air spark [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 1999, 68(1): 121-130.
- [27] Shah M L, Pulhani A K, Gupta G P, *et al.* Quantitative elemental analysis of steel using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2012, 51(20): 4612-4621.
- [28] Le H P, Cambier J L. Modeling of inelastic collisions in a multilfluid plasma: excitation and deexcitation [J]. *Physics of Plasmas*, 2015, 22(9): 093512.