

溶液中 Ba 元素的水下单脉冲与正交双脉冲 LIBS 的比较研究

李文平^{1,2}, 周卫东^{1,2*}

¹浙江师范大学物理与电子信息工程学院, 浙江 金华 321004;

²浙江省光信息检测与显示技术研究重点实验室, 浙江 金华 321004

摘要 使用两台波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 调 Q 激光器, 对 BaCl₂ 溶液样品开展水下单脉冲与正交双脉冲激光诱导击穿光谱(LIBS)实验, 系统地探究了各关键实验参数对水下单脉冲 LIBS(SP-LIBS)及双脉冲 LIBS(DP-LIBS)光谱特性和信号增强的影响。当采集延时为 500~900 ns 时, 谱线的信噪比很高, 有利于进行光谱的采集与分析, 可称之为水下 DP-LIBS 探测的时间窗口。对两束激光焦点的相对位置以及激光能量进行优化, 在优化的实验条件下观察到 DP-LIBS 的谱线强度(Ba II 455.4 nm)是 SP-LIBS 的最大谱线强度的 20 倍, 同时谱线展宽变窄, 光谱信号持续时间更长。在双脉冲实验中, 谱线强度随着第二束激光能量的增加呈指数增长, 这与在液体表面进行的共线 DP-LIBS 实验中所观察到的线性增长不同, 这种增长趋势上的不同可能与等离子体所处的气体环境条件有关。最后, 对水下 SP-LIBS 及 DP-LIBS 的检测能力进行了比较, 结果表明, DP-LIBS 的检测灵敏度比 SP-LIBS 提高了 37 倍, 检测限从单脉冲的 31.35×10^{-6} 下降到 1.78×10^{-6} 。

关键词 光谱学; 单脉冲激光诱导击穿光谱; 双脉冲激光诱导击穿光谱; 水下; 激光能量; 检测灵敏度

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0911003

Comparative Study of Underwater Single Pulse and Orthogonal Double Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Barium Element in Solution

Li Wenping^{1,2}, Zhou Weidong^{1,2*}

¹College of Physics and Electronic Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China;

²Key Laboratory of Optical Information Detecting and Display Technology Research of Zhejiang Province, Jinhua, Zhejiang 321004, China

Abstract Two Q-switched Nd:YAG lasers operating at 1064 nm are used and combined in orthogonal beam geometry to perform underwater single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy (SP-LIBS and DP-LIBS) experiments in barium chloride (BaCl₂) solution. The influences of key experimental parameters on the spectral characteristics and signal enhancement of underwater SP-LIBS and DP-LIBS are investigated systematically. There is a time window from approximately 500 ns to 900 ns in underwater DP-LIBS, where signal-to-noise ratios are very high. The time window favors the selection of delay time for spectral acquisition and analysis. By properly setting the relative position of two laser foci and using optimized laser energy, a 20-time enhancement of the Ba II 455.4 nm line intensity of DP-LIBS over the maximal intensity of SP-LIBS is obtained. The spectral line of DP-LIBS is narrower and last longer than that of SP-LIBS. In addition, dependence of spectral line intensity of DP-LIBS on the second laser energy is observed, which demonstrates an exponential increase. This is quite different to the linear growth observed in collinear DP-LIBS experiment on the liquid surface, and the difference in growth trend may be related to the gaseous environment in which the second laser induced plasma is produced and confined. Finally, the detection capability of underwater SP-LIBS and DP-LIBS is compared. The results show that the detection sensitivity of DP-LIBS is improved by a factor of 37, and the limit of detection of Ba in bulk water is reduced from

收稿日期: 2019-04-28; 修回日期: 2019-05-12; 录用日期: 2019-05-17

基金项目: 国家自然科学基金(61178034)

* E-mail: wdzhou@zjnu.cn

31.35×10^{-6} in SP-LIBS to 1.78×10^{-6} in DP-LIBS.

Key words spectroscopy; single pulse laser-induced breakdown spectroscopy; double pulse laser-induced breakdown spectroscopy; underwater; laser energy; detection sensitivity

OCIS codes 300.6365; 300.6210; 350.5400

1 引 言

工业的发展离不开水,随着全球工业化进程的加快,水体污染问题越来越严重。为了对排放的工业废水进行合理处置,通过将里面对人体有害的金属元素提取出来回收再利用,实现绿色循环发展,该过程中首先需要对工业废水中的元素成分进行定性与定量分析。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术作为一种新型的光谱检测技术^[1],具有适用范围广、检测速度快等优点,有望成为一种理想的水体污染检测方法。

目前,对液体样品进行 LIBS 检测主要采用以下几种方法:1)直接对液体样品进行检测(激光在液体表面发生击穿)^[2]。该方法具有实验装置简单的优点,但是由于激光在液体表面击穿时会产生表面激波^[3],这种表面激波会导致样品的溅射,不利于光谱信号的收集。2)改变液体样品的形态或状态(如把液态水溶液变成喷流状、雾状或冰)^[4-6]。该方法虽然可以提高对样品的检测能力,但是实验装置较复杂,所需样品量较多,并且需要进行一定的预处理。3)采用富集材料对溶液样品进行富集(如木片、滤纸、石墨等)^[7-9],最终对富集后的样品材料进行检测。该方法的本质是将液体样品转化为固体样品,但是需要对样品进行较长时间的预处理。

与上述方法不同,在水下的 LIBS 检测中,激光在液体内部发生击穿,不会使液体样品发生溅射,也不需要样品进行预处理。1984年, Cremers 等首次采用 1064 nm 波长激光对溶液样品进行了水下 LIBS 光谱分析^[10],标志着水下 LIBS 技术的诞生。2004年, de Giacomo 等^[11]采用一台脉冲能量为 400 mJ 的 Nd:YAG 激光器对 4 种不同的金属溶液样品进行了水下单脉冲 LIBS(SP-LIBS)检测,实验中获得的光谱信号强度较弱,持续时间较短,谱线的展宽较大,而且没有观察到离子谱线。这主要是由于以下几方面原因导致的:1)与空气相比,水体具有较高的热传导率,并且难以被压缩^[12],因此,在水下的 LIBS 探测中,激光诱导产生的水下等离子体会受到周围水体的淬灭和挤压作用,最终导致发射谱线强度变弱,谱线展宽增大^[13-14]。同时,水体的淬灭作用还会导致水下等离子体快速冷却,加速电子与离子的复合,缩短等离子体辐射的持续时间^[15]。

2)绝大多数入射激光的能量消耗于水体的汽化过程,以及气泡和冲击波的振荡过程^[16],只有很小一部分激光能量被等离子体吸收,并产生特征辐射光,从而降低了激光对溶液样品的激发效率。上述原因最终限制了 LIBS 技术在水下检测应用方面的进一步发展。目前,国内关于水下 LIBS 探测的研究相对较少。李颖等^[17]开展了水下 SP-LIBS 实验,比较了不同波长激光的烧蚀效果,发现 1064 nm 激光的烧蚀效果更好。宋矫健等^[18]研究了水体对 532 nm 和 1064 nm 激光的衰减作用,发现水体对 1064 nm 激光的衰减作用更强,所以在进行水下 LIBS 探测时,如果采用 1064 nm 激光作为激发光源,应尽可能减小激光在水中的传输距离。Wu 等^[19]采用水下 SP-LIBS 技术对 CaCl_2 溶液进行了定量分析,得到的最低探测质量分数为 25×10^{-6} 。

双脉冲 LIBS(DP-LIBS)技术作为一种光谱增强技术于 1969 年被首次提出^[20],该技术既保留了 LIBS 自身的许多优点,又可以有效提高 LIBS 的检测能力。1970年, Scott 与 Strasheim 等采用 DP-LIBS 技术对铝合金样品进行了分析,发现双脉冲与样品的能量耦合效率较单脉冲有所提高^[21]。随后, Cremers 等^[22]采用共线 DP-LIBS 技术对液体样品进行了检测分析,使水下 LIBS 信号得到增强,其增强机理与在空气中进行的 DP-LIBS 实验不同^[12, 21, 23-24]。水下 DP-LIBS 技术的增强机理一般可以解释为:第一束激光首先在水体中形成一个空化气泡,经过一定的脉冲延时后,第二束激光在空化气泡中激发,产生的等离子体可以被约束在气泡中,所以水体对等离子体的淬灭作用大大减弱,光谱信号得到增强。

目前,对 LIBS 信号增强机制的研究主要针对的是固体或气体样品。为了进一步深化对水下 LIBS 信号增强机理的理解,在本研究中使用两台独立的 Nd:YAG 激光器,对 BaCl_2 溶液样品分别进行水下 SP-LIBS 和正交 DP-LIBS 实验。为了得出优化的实验参数,系统地探究了光谱的采集延时、双脉冲激光焦点的相对位置以及激光能量对光谱信号的影响。接着,在优化的条件下对 SP-LIBS 及 DP-LIBS 的信号强度、光谱持续时间以及检测灵敏度进行比较。

2 实验装置

水下正交 DP-LIBS 的实验装置如图 1 所示,图中 L1、L2 与 L3 表示聚焦透镜, RM 表示反射镜, DM 表示二向色镜, cell 表示石英样品池。激光光源为两台 Nd:YAG 调 Q 激光器,输出波长均为 1064 nm,脉冲重复频率均设置为 1 Hz,激光能量可以根据实验需要进行调节,激光器 I (laser I) 的最大输出能量为 200 mJ,激光器 II (laser II) 的最大输出能量为 75 mJ。两束激光在同一水平面上相互垂直,分别通过两个凸透镜 L1(焦距为 25.4 mm)和 L2(焦距为 38.1 mm)聚焦到装有样品溶液的石英样品池中。实验中固定第一束激光在水中的传输距离为 1 cm, L2 安装在一个三维微移平台上,用于调节第二束激光在水中的焦点位置。两束激光脉冲之间的延时由数字脉冲延时发生器 DG535 控制。当激光在水溶液中发生击穿时,产生的等离子体辐射光经过 DM 反射,再经过焦距为 50 mm 的收集透镜 L3 耦合进光纤,最后通过光纤传输到 SR303 型光谱仪中进行分光,光谱仪的光栅刻痕密度为 1200 mm^{-1} 。水下 DP-LIBS 的光谱图像由一台带有门控功能的增强电荷耦合器件 (ICCD) 进行拍摄,ICCD 采用外触发模式,通过 DG535 保持与第二束激光脉冲同步,采集延时与采集门宽可以通过仪器的操作软件进行设置。此外,在水下 SP-LIBS 实验中,采用第一束激光作为激发光源,信号收集光路与 DP-LIBS 实验一致。为了提高信号的稳定性,实验中采集的光谱图像为 50 个激光脉冲或脉冲对作用效果的累加。分析谱线的强度定义为光谱峰值减去光谱背景后的强度,谱线的噪声定义为光谱背景的标准偏差,信噪比 (SNR) 定义为谱线强度与噪声的

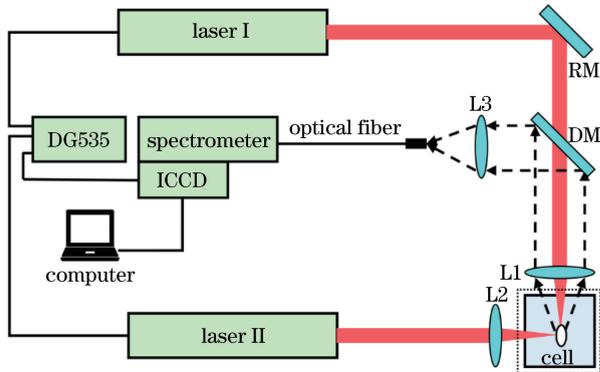


图 1 水下正交 DP-LIBS 实验装置图

Fig. 1 Schematic of experimental setup for underwater orthogonal DP-LIBS

比值。实验样品为 BaCl_2 溶液,由 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末和蒸馏水配制而成,下文如果没有特别说明,其质量分数均为 10^{-3} 。

在 LIBS 实验中,时序的控制很重要,如图 2 所示, E_1 和 E_2 分别为第一束激光脉冲能量和第二束激光脉冲能量, ΔT 为两束激光间的脉冲延时, t_b 为光谱仪的采集门宽。在 DP-LIBS 实验中, t_d 为相对于第二束激光脉冲的采集延时;在 SP-LIBS 实验中, t_d 为相对于第一束激光脉冲的采集延时。

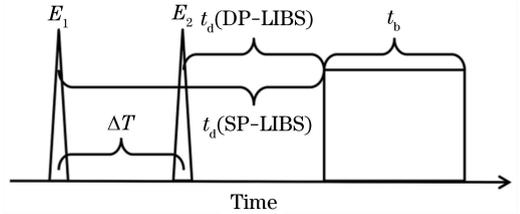


图 2 LIBS 实验时序示意图

Fig. 2 Schematic of timing sequence utilized for LIBS experiments

3 水下 LIBS 实验参数的优化

3.1 水下 LIBS 的时间演化规律

为了更好地理解水下等离子体的光辐射机制,并优化光谱的采集延迟时间,需要对水下 SP-LIBS 及 DP-LIBS 的时间演化特性进行研究。

3.1.1 水下 SP-LIBS 的时间演化规律

在 SP-LIBS 实验中,设置采集延时的起点与第一束激光脉冲同步,每向后延迟 100 ns 采集一次数据,光谱仪的采集门宽为 $15 \mu\text{s}$,激光能量为 60 mJ,实验结果如图 3 所示。

首先观察图 3(a),图中的光谱从上到下对应的采集延时依次增大,可以发现在 $0 \sim 400 \text{ ns}$ 这一段采集延时范围内,光谱具有很高的连续背景,没有观察到明显的特征谱线,直到 500 ns 左右,光谱背景下降到很低的水平,开始出现特征谱线。因此在水下 LIBS 探测中可以通过设置合适的采集延时,来避开连续背景对 LIBS 测量的影响。水下 SP-LIBS 谱线信号的时间演化趋势如图 3(b)所示,由图可知:在采集延时为 500 ns 时,谱线强度与 SNR 较高,适合光谱信号的采集;在 500 ns 以后,随着采集延时增加,谱线强度与 SNR 均呈快速下降的趋势,直到 1200 ns 时特征谱线完全消失。所以本实验优化的单脉冲光谱采集延时取 500 ns。

此外,水下 SP-LIBS 背景的时间演化规律与空气中的时间演化规律有很大不同,如图 3(b)中的

插图所示:在较短的延时下,光谱具有非常高的连续背景,这是由于等离子体在形成初期受到周围水体的淬灭作用,产生了很强的韧致辐射与复合辐射^[24];随着延时增加,光谱背景逐渐下降,在400~500 ns之间,背景信号突然从很高的水平下

降到较低的水平,并出现了特征谱线,这是因为等离子体在水体的淬灭作用下逐渐冷却,导致韧致辐射减弱,同时由于连续背景信号的衰减速度比特征谱线信号的衰减速度更快,所以观察到了Ba元素的特征谱线。

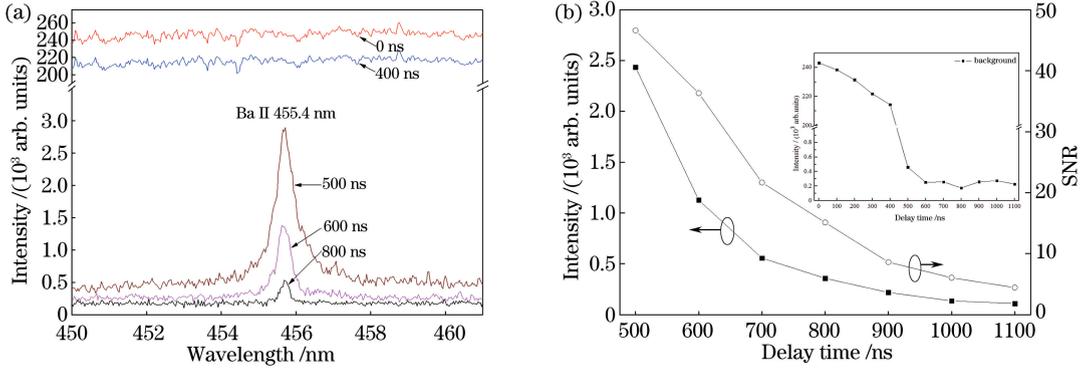


图3 采集延时对 SP-LIBS 的影响。(a)不同采集延时下的 SP-LIBS;(b) SP-LIBS 谱线强度与 SNR 随采集延时的变化
Fig. 3 Effect of acquisition delay time on SP-LIBS. (a) Spectra of SP-LIBS at different acquisition delay time;
(b) intensity and SNR of Ba II 455.4 nm as a function of acquisition delay time in SP-LIBS

3.1.2 水下 DP-LIBS 的时间演化规律

在 DP-LIBS 实验中设置采集延时的起点与第二束激光脉冲同步,每向后延迟 100 ns 采集一次数据,两束激光之间的脉冲延时设置为 40 μs(已根据光谱强度进行了优化),双脉冲激光能量均为 60 mJ。图 4(a)展示了 BaCl₂ 溶液的 DP-LIBS,从上到下对应的采集延时依次增大。在 0~400 ns 的采集延时范围内,特征谱线信号较强,背景噪声水平较高;当采集延时大于 400 ns 时,谱线信号与背景噪声均快速下降。谱线信号强度与 SNR 的时间演化

趋势如图 4(b)所示,由图可见:在较短的延时下,谱线强度与 SNR 的变化趋势相反;当 $t_d < 400$ ns 时,谱线强度逐渐下降,SNR 缓慢上升;当 t_d 从 400 ns 增加到 500 ns 时,谱线强度的下降速度加快,同时谱线的 SNR 突然上升了 2 倍多;在 500 ns 之后,谱线强度的下降速度逐渐减慢,SNR 则经历了先上升再趋于平稳最后快速下降的过程,当 $t_d = 800$ ns 时,SNR 达到最大值。所以综合考虑谱线强度与 SNR 的因素,本实验优化的双脉冲光谱采集延时为 500 ns。

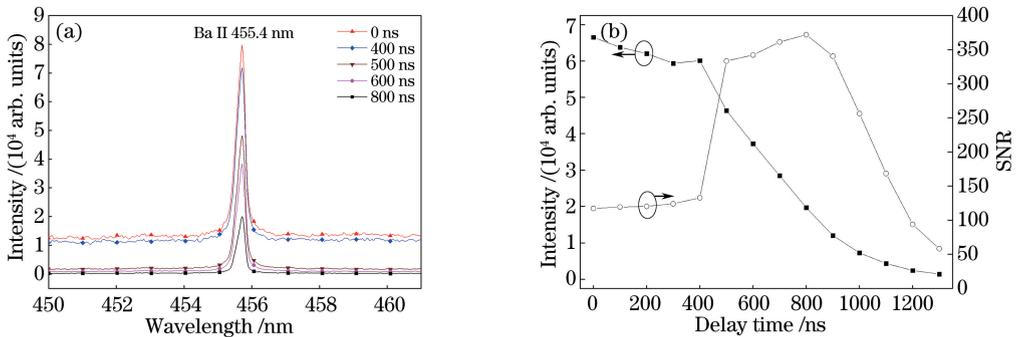


图4 采集延时对 DP-LIBS 的影响。(a)不同采集延时下的 DP-LIBS;(b) DP-LIBS 谱线强度与 SNR 随采集延时的变化
Fig. 4 Effect of acquisition delay time on DP-LIBS. (a) Spectra of DP-LIBS at different acquisition delay time;
(b) intensity and SNR of Ba II 455.4 nm as a function of acquisition delay time in DP-LIBS

通过对水下 DP-LIBS 时间演化规律的研究可以得出,在 500~900 ns 的采集延时范围内,谱线的 SNR 很高,有利于进行光谱的采集与分析,可以称之为水下 DP-LIBS 探测的时间窗口。

3.2 双脉冲激光焦点相对位置对 LIBS 信号的影响

在水下正交 DP-LIBS 实验研究中观察到沿着第二束激光的方向,激光焦点的相对位置对光谱信号有较大影响,所以需要对其进行优化。如图 5 所示,首先固定第一束激光的焦点位置,然后通过调节

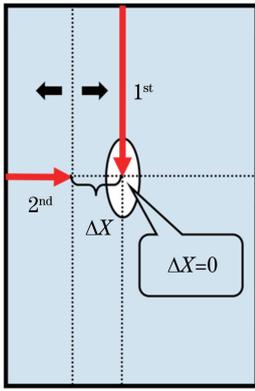


图 5 双脉冲激光焦点相对位置示意图(图中 1st 箭头表示第一束激光, 2nd 箭头表示第二束激光)

Fig. 5 Schematic of relative position of two laser foci (1st arrow represents first laser beam, 2nd arrow represents second laser beam)

三维微移平台来改变第二束激光的焦点位置。其中, ΔX 为两束激光焦点的相对位置。当 $\Delta X = 0$ mm 时, 表示两束激光的焦点位置重合在一起; 当

第二束激光的焦点位于第一束激光焦点的左侧(即第二束激光入射的方向)时, ΔX 为负数, 反之则为正数。实验中采用的样品为 BaCl_2 溶液, 光谱仪的采集延时为 500 ns, 双脉冲的脉冲延时为 40 μs 。

图 6(a) 展示了不同 ΔX 对应的 LIBS, 通过观察可以发现光谱随 ΔX 的变化较大。当 $\Delta X = -1, 0, 3$ mm 时, 光谱信号很弱; 当 $\Delta X = 1, 2$ mm 时, 光谱信号较强且具有较高的连续背景, 同时激发了跃迁上能级较高的氧离子线。图 6(b) 给出了谱线强度 ($\text{Ba II } 455.4 \text{ nm}$) 随激光焦点相对位置的变化趋势; 当 $\Delta X < 0$ mm 时, 第二束激光焦点位于第一束激光的左侧, 对应的谱线强度都很弱; 通过调节三维微移平台, 使两束激光的焦点位置逐渐靠近, 这时谱线强度缓慢上升, 当 $\Delta X = 0$ mm 时, 对应的谱线强度较弱; 继续增大 ΔX , 第二束激光的焦点向第一束激光焦点的右侧移动, 谱线强度快速上升, 当 $\Delta X = 1$ mm 时, 谱线强度达到最大值, 之后谱线强度随 ΔX 的增大而快速下降。

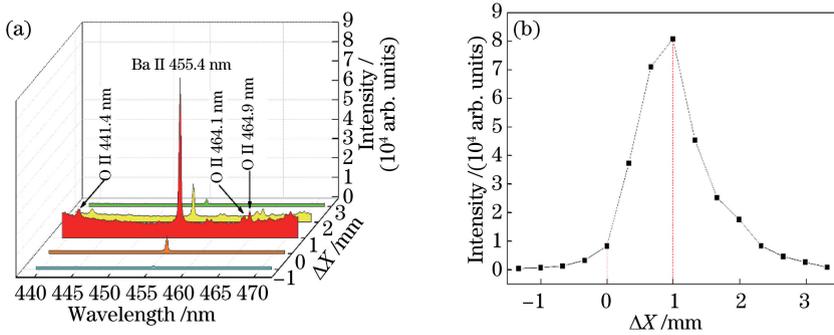


图 6 两束激光焦点相对位置 ΔX 对 DP-LIBS 的影响。(a) 不同 ΔX 对应的 DP-LIBS 的光谱图; (b) Ba 元素谱线强度随 ΔX 的变化

Fig. 6 Effect of relative position of two laser foci on DP-LIBS. (a) Spectra of DP-LIBS corresponding to different ΔX ; (b) intensity of $\text{Ba II } 455.4 \text{ nm}$ as a function of ΔX

上述变化趋势是由多种原因导致的, 相关研究表明, 激光对不同介质的击穿阈值不同^[12], 气泡内气体的击穿阈值远高于溶液的击穿阈值, 通常需要数百毫焦的能量才能在气泡内产生等离子体^[25], 所以当第二束激光在第一束激光产生的空化气泡中击穿 ($\Delta X = 0$ mm) 时, 对样品溶液的激发效率较低。当第二束激光焦点位于气泡与溶液的边界附近 ($\Delta X = 1$ mm) 时, 对样品溶液的激发效率更高, 烧蚀产生的等离子体更多, 同时由于产生的等离子体可以向后膨胀扩散到气泡中, 水体的淬灭效应被抑制, 所以信号有最大增强。继续增大 ΔX , 产生的水下等离子体难以扩散到气泡中, 水体对等离子体的淬灭效应加剧, 导致信号快速减弱。所以本实验中优

化的 $\Delta X = 1$ mm。

3.3 激光能量对 LIBS 信号的影响

通常, LIBS 实验中的激光能量会影响等离子体的光辐射强度。为了对激光能量进行优化, 在下面的实验中分别探究了激光能量对水下 SP-LIBS 与 DP-LIBS 信号强度的影响。

3.3.1 激光能量对 SP-LIBS 信号的影响

在 SP-LIBS 实验中, 光谱仪的采集延时设置为 500 ns, 激光脉冲能量 E 在 25~95 mJ 的范围内变化, 这是因为激光能量太小可能达不到溶液样品的击穿阈值^[18], 太大则可能会损坏样品池。实验结果如图 7 所示, 当激光脉冲能量从 25 mJ 增加到 65 mJ 时, 信号强度随着能量的增大而快速上升, 当激光脉

冲能量为 65 mJ 时,信号强度达到最大值,继续增大激光脉冲的能量后信号强度反而逐渐下降。这是因为在单脉冲激发的情况下,使用较大的激光能量将会导致水下等离子体被拉长,等离子体结构变得更加离散,影响 LIBS 信号的收集^[26]。同时由于等离子体的屏蔽效应,后续激光能量不能对焦点处产生的初始等离子体进行持续加热,导致等离子体的自发辐射变弱^[27]。这些原因最终导致在较大的激光能量下,SP-LIBS 的谱线强度反而减弱。所以本实验中优化的单脉冲激光能量为 65 mJ。

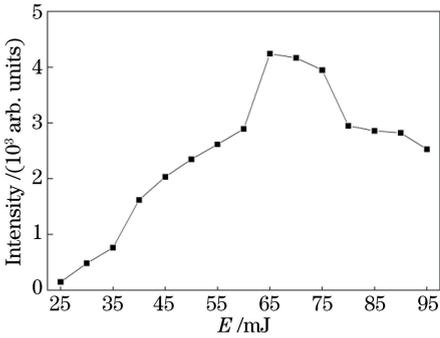


图 7 Ba 元素谱线强度随单脉冲激光能量的变化

Fig. 7 Intensity of Ba II 455.4 nm as a function of laser energy in SP-LIBS

3.3.2 激光能量对 DP-LIBS 信号的影响

为了增强水下 DP-LIBS 的光谱信号强度,在下面的实验中分别探究了第一束激光脉冲能量 E_1 与第二束激光脉冲能量 E_2 对 DP-LIBS 信号的影响。

首先探究了 E_1 对光谱强度的影响, E_2 设置为 75 mJ,两束激光脉冲之间的延迟时间为 40 μ s,激光焦点的相对位置为 1 mm,光谱仪的采集延时为 500 ns。由图 8 可知:当 E_1 从 25 mJ 增加到 50 mJ 时,Ba 元素的谱线强度随着能量的增大而快速上升;当 $E_1 = 50$ mJ 时,谱线强度达到最大值;当 $E_1 > 50$ mJ 时,谱线强度随着能量的增大而快速下降,且下降速度比单脉冲更快。根据文献^[13,28]的研究可知,这种先上升后下降的变化趋势是由于第一束激光能量对水下空化气泡的影响导致的。在水下激光诱导击穿过程中,不同能量的激光脉冲在水中产生空化气泡的位置不同,并且气泡的形状与大小也不同。当 E_1 较小时,将在焦点位置产生一个侧向半径较大的球形气泡。这时再用第二束激光脉冲在气泡中激发,大部分的激光能量将耦合进入气泡,产生较强的水下等离子体,故对应较大的信号强度。当 E_1 较大时,水下空化气泡的产生位置偏离焦点,同时气泡的侧向半径减小,这些原因最终导致耦合进

气泡的第二束激光能量大大减少,水体对第二束激光产生的等离子体的淬灭效应更加显著,从而减弱水下 DP-LIBS 信号。所以本实验优化的第一束激光能量为 50 mJ。

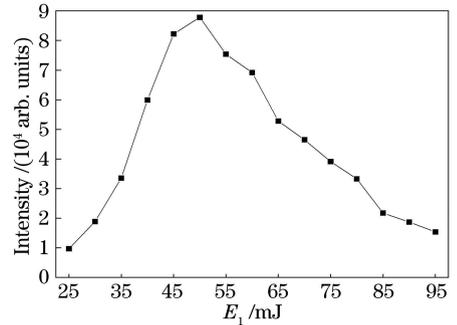


图 8 Ba 元素谱线强度随双脉冲 E_1 的变化

Fig. 8 Intensity of Ba II 455.4 nm as a function of first laser energy in DP-LIBS

接着,在前面已经优化的实验条件下,继续探究 E_2 对谱线强度的影响。图 9(a)展示了不同 E_2 作用下的 DP-LIBS(图中的光谱从下到上对应的 E_2 依次增大),通过观察可以发现光谱的信号强度与背景强度随着激光能量的增大而快速上升,在能量较大时增长的速度更快。

为了进一步分析谱线强度(Ba II 455.4 nm)的变化趋势,对不同能量下的谱线强度进行了指数拟合,拟合的相关系数 R^2 达到了 0.992,结果如图 9(b)所示。当 E_2 较低时,谱线强度的增长较为缓慢;随着 E_2 的进一步增大,谱线强度的增长速度加快,当 E_2 增加到 75 mJ 时(激光器 II 的最大输出能量),谱线强度达到本实验的最大值。综上,谱线强度随着 E_2 的增大而增大,但是在较大能量时增长的速度更快。这与其他研究观察到的现象不同。在液体表面进行的共线 DP-LIBS 实验中,谱线强度与 E_2 呈线性关系^[29]。这种增长趋势上的不同可能与等离子体所处的气体环境条件有关,当激光在液体表面发生击穿时,产生的等离子体将在空气中迅速膨胀扩散并冷却。但在水下 DP-LIBS 实验中,如果设置了合适的实验参数(E_1 以及两束激光焦点的相对位置等),此时由第二束激光产生的等离子体将受到空化气泡内高温蒸汽的约束作用^[23],这种约束作用将抑制水体对等离子体的淬灭,增加等离子体的持续时间,并加剧等离子体中粒子间的碰撞,从而使更多的粒子被激发到高能级上,最终导致谱线强度的指数增长^[30-31]。此外,随着 E_2 增大,光谱的背景强度也呈现出快速增长的趋势,这可能是由于水下等离子体的温度不断升高导致的^[32]。

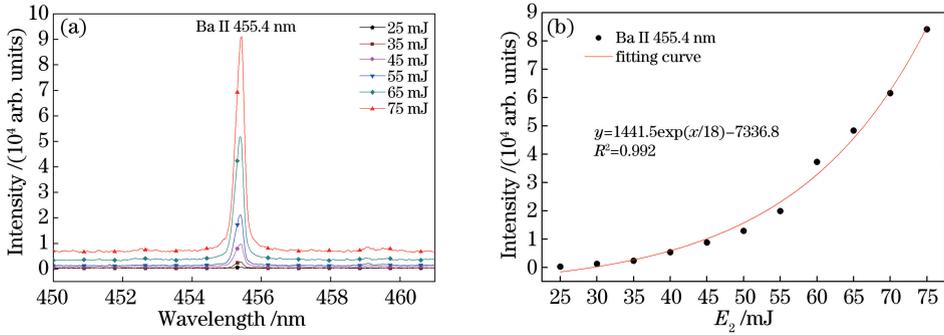


图 9 E_2 对 DP-LIBS 的影响。(a)不同的 E_2 对应的 DP-LIBS 光谱图;(b) Ba 元素谱线强度随双脉冲 E_2 的变化

Fig. 9 Effect of the second laser energy on DP-LIBS. (a) Spectra of DP-LIBS corresponding to different second laser energies; (b) intensity of Ba II 455.4 nm as a function of the second laser energy in DP-LIBS

4 水下 SP-LIBS 与 DP-LIBS 的比较

4.1 光谱强度与线宽

图 10(a)、(b)分别展示了在单、双脉冲激发下波长为 455.4 nm 的 Ba 元素的特征谱线。其中,单脉冲激发时的激光能量为 65 mJ,双脉冲激发时的第一束激光的能量为 50 mJ,第二束激光的能量为 75 mJ,两束激光焦点的相对位置为 1 mm。通过观

察可以发现单脉冲的谱线强度较弱(相对强度为 4291),谱线半峰全宽 $\omega_{1/2}$ 较大(0.6 nm)。当采用双脉冲时,谱线信号得到了极大增强(相对强度为 84710),但是 $\omega_{1/2}$ 比单脉冲更小(0.298 nm),同时激发了跃迁上能级较高的氧离子谱线(如 O II 464.9 nm,其跃迁上能级为 25.6 eV)。具体来讲,水下 DP-LIBS 与 SP-LIBS 的谱线强度之比约为 20,信噪比之比约为 6.9, $\omega_{1/2}$ 之比约为 0.5。

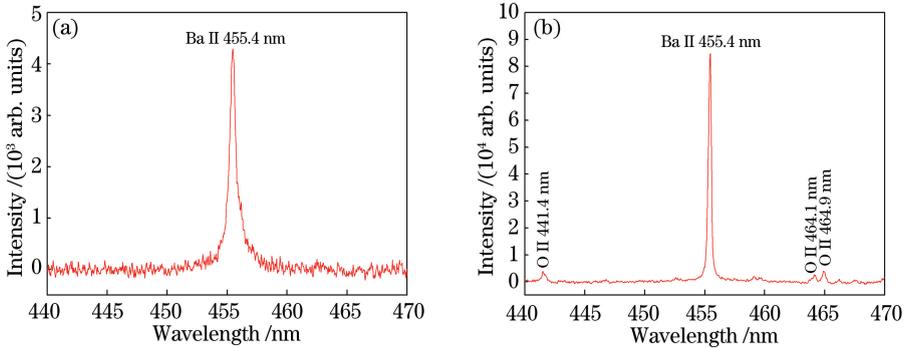


图 10 优化条件下的 LIBS 光谱图。(a) SP-LIBS;(b) DP-LIBS

Fig. 10 LIBS spectra obtained under optimized experimental conditions. (a) SP-LIBS; (b) DP-LIBS

通过对 SP-LIBS 及 DP-LIBS 的光谱进行比较后可知,采用水下 DP-LIBS 技术不但可以提高谱线的信号强度和 SNR,还可以减小谱线展宽对光谱分析的影响。

4.2 光谱信号的持续时间

等离子体衰减速度的快慢将影响 LIBS 谱线信号的持续时间。图 11 为 Ba 元素的 SP-LIBS 及 DP-LIBS,其采集延时均为 1.2 μ s。通过比较可以发现,在单脉冲情况下几乎检测不到 Ba 元素的特征谱线,但是在双脉冲情况下依然能够观察到较强的谱线,这是由于水体对等离子体的淬灭作用减弱,所以水下 DP-LIBS 的光谱信号持续时间更长。

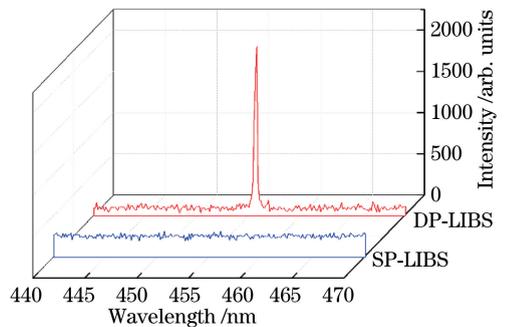


图 11 水下 SP-LIBS 与 DP-LIBS($t_d=1.2 \mu$ s)

Fig. 11 Spectra of underwater SP-LIBS and DP-LIBS ($t_d=1.2 \mu$ s)

4.3 溶液中 Ba 的 SP-LIBS 及 DP-LIBS 检测

在优化的实验参数条件下,分别采用水下 SP-LIBS 及 DP-LIBS 技术对 6 种不同浓度的 BaCl₂ 溶液进行光谱检测。在 SP-LIBS 实验中检测的 6 种样品溶液中 Ba 元素的质量分数分别为 1×10^{-4} 、 2×10^{-4} 、 3×10^{-4} 、 4×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 6×10^{-4} , 在 DP-LIBS 实验中检测的 6 种样品溶液中 Ba 元素的质量分数分别为 0.5×10^{-4} 、 1×10^{-4} 、 1.5×10^{-4} 、 2×10^{-4} 、 2.5×10^{-4} 、 3×10^{-4} 。实验中对每个浓度下的样品都进行了 5 次重复测量,并计算其标准偏差。

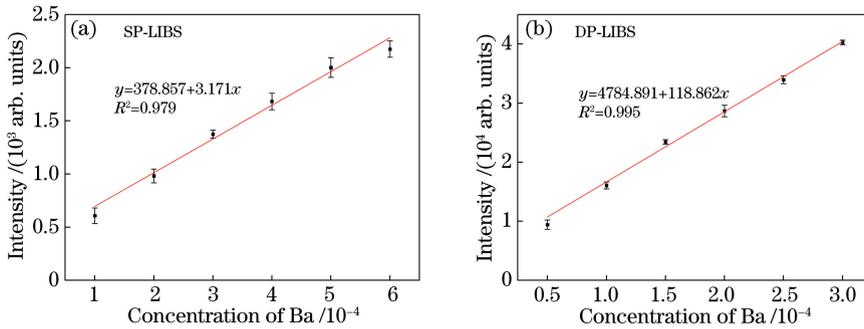


图 12 Ba II 455.4nm 谱线的定标曲线。(a) SP-LIBS;(b) DP-LIBS

Fig. 12 Calibration curves for Ba II 455.4 nm spectral line. (a) SP-LIBS; (b) DP-LIBS

根据检测限 C_{LOD} 的计算公式 $C_{LOD} = 3\sigma/S$ (σ 为 SP-LIBS 及 DP-LIBS 最小检测浓度下光谱背景的标准偏差) 可以计算得出本实验中 DP-LIBS 的 $C_{LOD} = 1.78 \times 10^{-6}$, SP-LIBS 的 $C_{LOD} = 31.35 \times 10^{-6}$ 。此前,Knopp 等^[33]采用一台波长为 500 nm、脉宽为 28 ns 的准分子抽运染料激光器对混合溶液中的 Ba 离子进行检测,其检测限为 6.8×10^{-6} 。与之相比,DP-LIBS 的检测性能有了较大提高。

5 结 论

采用 SP-LIBS 和正交 DP-LIBS 实验装置,系统地探究了光谱的采集延时、激光焦点的相对位置以及激光能量等实验参数对水下 LIBS 的光谱特性和信号增强的影响。

首先对 SP-LIBS 及 DP-LIBS 的时间演化特性进行了研究。在较短的采集延时下,水下 SP-LIBS 具有很高的背景噪声,直到采集延时为 500 ns 时,光谱背景下降到很低的水平才开始出现特征谱线。在 DP-LIBS 实验中,当采集延时在 500~900 ns 范围内时,谱线的 SNR 很大,有利于进行光谱采集与分析,可以称之为水下 DP-LIBS 探测的时间窗口。接着研究了双脉冲激光焦点相对位置 ΔX 对 LIBS 信号的影响,当 $\Delta X = 1$ mm 时,第二束激光对样品

为了对样品进行定量分析,首先需要针对不同浓度下的谱线强度进行线性拟合。拟合后的 SP-LIBS 及 DP-LIBS 定标曲线分别如图 12(a)、(b)所示,其中单脉冲定标曲线的线性相关系数 $R^2 = 0.979$,双脉冲定标曲线的 $R^2 = 0.995$,说明在双脉冲条件下,元素浓度与谱线强度具有更好的线性相关性。定标曲线的斜率 S 是衡量检测灵敏度的一个重要指标,在本实验中,SP-LIBS 的 $S = 3.171$,DP-LIBS 的 $S = 118.862$,表明采用水下 DP-LIBS 技术可以极大地提高对溶液检测的灵敏度。

溶液的激发效率更高,同时产生的等离子体可以向后膨胀扩散到由第一束激光产生的空化气泡中,从而使水下 LIBS 探测信号得到较大增强。此外,在激光能量的优化实验中,可以观察到 SP-LIBS 谱线强度随着激光能量的增大呈先快速上升后缓慢下降的变化趋势,当激光能量等于 65 mJ 时,谱线强度达到最大值。在 DP-LIBS 实验中,随第一束激光能量增大,谱线强度先快速上升后快速下降,同时随第二束激光能量的增大呈指数增长,这与在液体表面进行的共线 DP-LIBS 实验中所观察到的线性增长不同,这种增长趋势上的不同可能与等离子体所处的气体环境条件有关。

最后,在优化的实验条件下,对水下 SP-LIBS 及 DP-LIBS 的光谱特性和检测能力进行了比较,结果表明:采用 DP-LIBS 技术能够显著提高光谱信号强度,减小谱线展宽,并延长水下等离子体辐射的持续时间;与 SP-LIBS 相比,DP-LIBS 的检测灵敏度提高了 37 倍,检测限下降了一个数量级,为 DP-LIBS 技术应用于水体中金属元素的检测提供了依据。

参 考 文 献

[1] Wang Z, Yuan T B, Hou Z Y, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in China [J]. *Frontiers of Physics*, 2014, 9(4): 419-438.

- [2] Xu Y, Yao M Y, Liu M H, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy of chromium in water solution [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(12): 1230002.
徐媛, 姚明印, 刘木华, 等. 水溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱研究 [J]. *光学学报*, 2011, 31(12): 1230002.
- [3] Apitz I, Vogel A. Material ejection in nanosecond Er:YAG laser ablation of water, liver, and skin [J]. *Applied Physics A*, 2005, 81(2): 329-338.
- [4] 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.
- [5] Zhong S L, Lu Y, Cheng K, *et al.* Ultrasonic nebulizer assisted LIBS for detection of trace metal elements dissolved in water [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(6): 1458-1462.
钟石磊, 卢渊, 程凯, 等. 超声波雾化辅助液体样品激光诱导击穿光谱技术研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(6): 1458-1462.
- [6] Sobral H, Sanginés R, Trujillo-Vázquez A. Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 78: 62-66.
- [7] Chen Z J, Godwal Y, Tsui Y Y, *et al.* Sensitive detection of metals in water using laser-induced breakdown spectroscopy on wood sample substrates [J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): C87-C94.
- [8] Xiu J S, Hou H M, Zhong S L, *et al.* Quantitative determination of heavy metal element Pb in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using paper slice substrates [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(8): 0815003.
修俊山, 侯华明, 钟石磊, 等. 以滤纸为基质利用 LIBS 定量分析水溶液中铅元素 [J]. *中国激光*, 2011, 38(8): 0815003.
- [9] Jia Y, Zhao N J, Liu W Q, *et al.* Continuous online detection method of heavy metals in water based on LIBS technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(6): 0611001.
贾尧, 赵南京, 刘文清, 等. 基于 LIBS 技术的水体重金属连续在线检测方法 [J]. *中国激光*, 2018, 45(6): 0611001.
- [10] Yu X D, Li Y, Gu X F, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy application in environmental monitoring of water quality: a review [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(12): 8969-8980.
- [11] de Giacomo A, Dell'Aglio M, de Pascale O. Single pulse-laser induced breakdown spectroscopy in aqueous solution [J]. *Applied Physics A*, 2004, 79: 1035-1038.
- [12] Lazic V. LIBS analysis of liquids and of materials inside liquids [M] // Springer series in optical sciences. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014: 195-226.
- [13] Lazic V, Jovicevic S, Fantoni R, *et al.* Efficient plasma and bubble generation underwater by an optimized laser excitation and its application for liquid analyses by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(12): 1433-1442.
- [14] Hou H M, Tian Y, Li Y, *et al.* Study of pressure effects on laser induced plasma in bulk seawater [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(1): 169-175.
- [15] Yang L, Chen Y P, Xu J Q, *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.
- [16] Vogel A, Noack J, Nahen K, *et al.* Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales [J]. *Applied Physics B*, 1999, 68(2): 271-280.
- [17] Li Y, Wang Z N, Wu J L, *et al.* Effects of laser wavelength on detection of metal elements in water solution by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3): 582-585.
李颖, 王振南, 吴江来, 等. 激光波长对水中金属元素激光诱导击穿光谱探测的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(3): 582-585.
- [18] Song J J, Tian Y, Lu Y, *et al.* Comparative investigation of underwater-LIBS using 532 and 1064 nm lasers [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(11): 3104-3108.
宋矫健, 田野, 卢渊, 等. 532 和 1064 nm 激光的水下 LIBS 探测对比研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(11): 3104-3108.
- [19] Wu J L, Lu Y, Li Y, *et al.* Time resolved laser-induced breakdown spectroscopy for calcium concentration detection in water [J]. *Optoelectronics Letters*, 2011, 7(1): 65-68.
- [20] Piepmeier E H, Malmstadt H V. Q-Switched laser energy absorption in the plume of an aluminum alloy

- [J]. Analytical Chemistry, 1969, 41(6): 700-707.
- [21] Babushok V I, DeLucia F C, Jr, Gottfried J L, *et al.* Double pulse laser ablation and plasma: laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006, 61(9): 999-1014.
- [22] Cremers D A, Radziemski L J, Loree T R. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark[J]. Applied Spectroscopy, 1984, 38(5): 721-729.
- [23] de Giacomo A, Dell'Aglio M, Colao F, *et al.* Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2004, 59(9): 1431-1438.
- [24] de Giacomo A, Dell'Aglio M, de Pascale O, *et al.* From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(8): 721-738.
- [25] Xue B Y, Li N, Lu Y, *et al.* Emission enhancement of underwater collinear dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with the second pulse defocused[J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(10): 101102.
- [26] Michel A P M, Chave A D. Single pulse laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: interrelationship of gate delay and pulse energy [J]. Applied Optics, 2008, 47(31): G122-G130.
- [27] Docchio F, Regondi P, Capon M R C, *et al.* Study of the temporal and spatial dynamics of plasmas induced in liquids by nanosecond Nd : YAG laser pulses 1: analysis of the plasma starting times [J]. Applied Optics, 1988, 27(17): 3661-3668.
- [28] Lawrence-Snyder M, Scaffidi J P, Pearman W F, *et al.* Issues in deep ocean collinear double-pulse laser induced breakdown spectroscopy: dependence of emission intensity and inter-pulse delay on solution pressure[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 99: 172-178.
- [29] Yu Y L, Zhou W D, Su X J. Detection of Cu in solution with double pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Optics Communications, 2014, 333: 62-66.
- [30] Su X J, Zhou W D, Qian H G. Optimization of cavity size for spatial confined laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Optics Express, 2014, 22(23): 28437-28442.
- [31] Popov A M, Colao F, Fantoni R. Enhancement of LIBS signal by spatially confining the laser-induced plasma [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(5): 602-604.
- [32] Rai V N, Yueh F Y, Singh J P. Study of laser-induced breakdown emission from liquid under double-pulse excitation[J]. Applied Optics, 2003, 42(12): 2094-2101.
- [33] Knopp R, Scherbaum F J, Kim J I. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions [J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1996, 355(1): 16-20.