

# 应用于 LIBS 的 CCD 光谱测量系统

冯为蕾<sup>1</sup> 王福娟<sup>1</sup> 曾万祺<sup>1</sup> 黄国樑<sup>1</sup> 王自鑫<sup>1</sup> 周建英<sup>1,2</sup> 蔡志岗<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup> 中山大学物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275  
<sup>2</sup> 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

**摘要** 为了探测激光诱导击穿光谱(LIBS)的信号,设计了 CCD 同步光谱测量系统。该系统采用高灵敏度的 Sony ILX554B 线阵 CCD 作为光谱探测器,运用一种新的驱动方法,可灵活控制 CCD 的触发延迟时间和光积分时间,从而最大限度地滤除 LIBS 背景辐射的干扰,得到最佳的原子辐射信号,提高 LIBS 检测的灵敏度。通过测量各种样品的 LIBS 信号在不同延迟时间和积分时间时的谱线图,证实其在 LIBS 宽谱、快速测量中的有效性,为开发低成本 LIBS 测量仪提供了技术依据。

**关键词** 光谱学;激光诱导击穿光谱学;CCD;触发延迟时间;光积分时间

**中图分类号** O433.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.013002

## CCD Spectrum Measurement System for Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Feng Weilei<sup>1</sup> Wang Fujuan<sup>1</sup> Zeng Wanqi<sup>1</sup> Huang Guoliang<sup>1</sup> Wang Zixin<sup>1</sup>  
Zhou Jianying<sup>1,2</sup> Cai Zhigang<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University,  
Guangzhou, Guangdong 510275, China

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-sen University,  
Guangzhou, Guangdong 510275, China

**Abstract** A CCD pulsed signal acquisition system for the spectral measurements in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is designed. We adopt a highly sensitive Sony ILX554B linear CCD as detector, and exploit a novel CCD driving method that can freely adjust the delay time relative to the laser pulse and the integration time of the photosensitive units in the CCD. By optimizing the delay time and the integration time, it can reduce the interference of the background emissions significantly and improve the sensitivity of LIBS. The LIBS signals of several kinds of samples under different delay times and integration time are measured, and it is shown that the system has a good performance in rapid analysis of LIBS, providing technical support to develop an inexpensive LIBS instrument.

**Key words** spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; CCD; trigger delay time; integration time

**OCIS codes** 300.6210; 020.2070; 300.6500

## 1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种新型的光谱分析技术,它利用聚焦的强脉冲激光剥离待测样品并激发产生等离子体,通过分析等离子体冷却过程中辐射的原子或离子光谱来实现对样品元素种类的认定。由于辐射谱线的强度与样品中所含该元素的浓度有一定关系,通过对谱线强度的分析能够实现样品中该元素含量的定量测量。LIBS 技术和传统的元素含量检测方法,例如电感耦合等离子体(ICP)<sup>[1]</sup>、原子吸收光谱(AAS)<sup>[2]</sup>方法相比具有以下优点:无需复杂的样品准备过程,分析速度快;不受样品形态限制,可以直接分

**收稿日期**: 2012-08-16; **收到修改稿日期**: 2012-10-08; **网络出版日期**: 2012-11-27

**基金项目**: 国家重大科学研究计划(2012CB921900)和国家自然科学基金(J0730313, J0630320)资助课题。

**作者简介**: 冯为蕾(1989—),男,本科生,主要从事微电子技术方面的研究。E-mail: fengweilei1239@163.com

\* **通信联系人**。E-mail: lasers@netease.com

析固体、液体和气体样品；可以无接触和远距离在线测量。因此 LIBS 广泛应用于冶金<sup>[3,4]</sup>、环境污染监测<sup>[5~8]</sup>和工业产品检测<sup>[9~11]</sup>等领域。目前国内企业的 LIBS 监测仪器大多数都是进口的,因分辨率高、体积小等特点,价格昂贵,这不利于推广。开发分辨率适中、性能足够高和性价比好的 LIBS 检测仪具有现实意义和推广前景。

光谱检测是 LIBS 技术不可或缺的一环。随着 LIBS 技术的实际应用越来越广泛,市场开始对其提出各种各样的要求,例如实时性、小型化等。传统的光电倍增管(PMT)检测方法若需检测不同的波长,需要进行光谱扫描,速度慢,且光电倍增管需要另外的高压源和信号采集系统,体积庞大,无法满足这些要求。而 CCD 可在一定波长范围内实现多元素多谱线同时测量,因而速度快,可用于实时监控测量;配合适当的光谱仪,可以满足不同的光谱分辨率要求;另外,CCD 测量系统体积小,易于集成和小型化,成本低。综合以上分析,CCD 检测应用于 LIBS 技术,其性价比是最适合一般应用的。

本测量装置是在一套完整 LIBS 系统(PMT 检测法)<sup>[12]</sup>的基础上设计的,由于 PMT 检测法测量速度慢,不能同时监测多个波长,需要开发 LIBS 的 CCD 宽谱快速测量系统。开发 CCD 采集系统的关键是如何精确控制触发延迟时间和光积分时间,本文介绍一种新的驱动方法,经过实际调试,可以很好地解决这两个问题。

## 2 系统设计

### 2.1 系统结构框图

整体系统包括光路部分与测量部分,其中光路结构如图 1 所示。YAG 激光器(1064 nm)产生脉冲激光,一方面作用于高速光电二极管(PIN 管),另一方面经过聚焦透镜 L1 聚焦到样品表面,产生等离子体。等离子体辐射的光同样由 L1 收集,经 MR 反射到透镜 L2,L2 将光会聚到单色仪的狭缝处,经过单色仪色散分光后被 CCD 探测接收,传输到计算机进行分析。

测量部分的结构框图如图 2 所示。脉冲激光作用于 PIN 管,产生基准时间信号,系统的控制与显示在 LabVIEW 面板上实现,MCU dsPIC30F6014 数字信号处理器(DSP)作为主控芯片协调各部分正常运作。

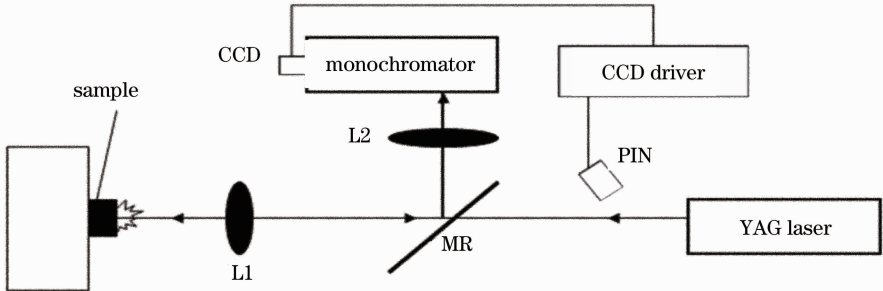


图 1 LIBS 光路系统  
Fig. 1 Diagram of the LIBS system

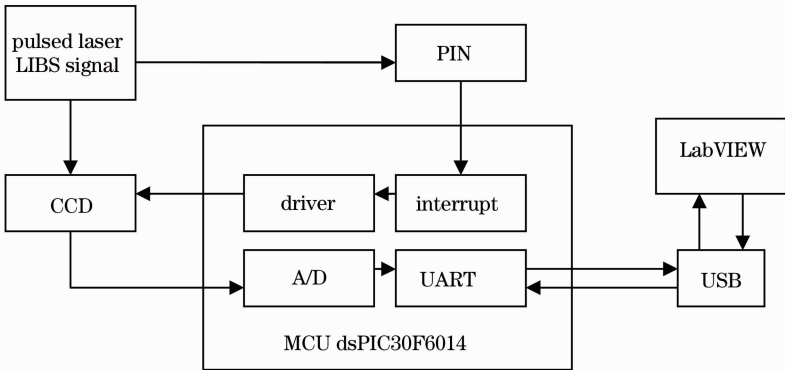


图 2 LIBS 测量系统结构框图  
Fig. 2 Structure block diagram of the LIBS measurement system

系统的工作过程是:激光作用于样品产生 LIBS 信号,PIN 管将光信号转为电信号,作为 DSP 的外部中断信号,DSP 进入中断后,产生驱动脉冲驱动 CCD 采集 LIBS 信号;当 CCD 完成信号采集后,由 CLK 脉冲信号将寄存器中的数据按顺序输出,DSP 进行 A/D 转换,将模拟信号转换为数字信号,并由串口发送到电脑 LabVIEW 软件处理和显示;另外,在 LabVIEW 控制面板可以将延迟时间和光积分时间发送到 DSP,实现对 CCD 驱动的控制。

2.2 LIBS 信号的特点

整个测量系统的关键是产生 CCD 的驱动时序,而 CCD 驱动时序跟 LIBS 信号的特点有着密切的关系,特别是其随时间的演化趋势,如图 3 所示。

激光脉冲作用于样品后,在等离子体形成的初期由于复合辐射和韧致辐射会产生很强的连续发射谱,它们以背景光的形式存在,原子特征谱线被淹没在连续背景光里<sup>[13]</sup>。但是随着时间的推移,背景光强度衰减得快,一般来说 1~2 μs 后已经衰减到相当低的水平;而原子的特征光谱辐射会先增强后减弱,而且衰减速度较慢,一般持续时间在十到几十微秒量级。因此,延迟一定时间后,光谱信号受背景辐射的影响将大大降低,此时是测量 LIBS 信号的最佳时机。

2.3 CCD 驱动时序

本系统选用 Sony ILX554B 线阵 CCD 作为探测器件,它具有 2048 个有效像素,典型的驱动时序图如图 4 所示。

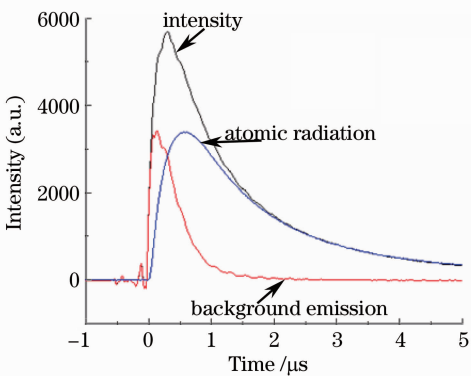


图 3 LIBS 信号的时域演化图  
Fig. 3 Relation between intensity and time  
for the LIBS signal

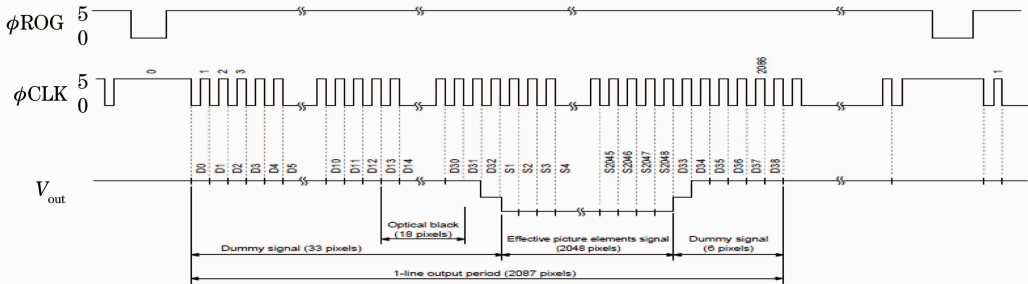


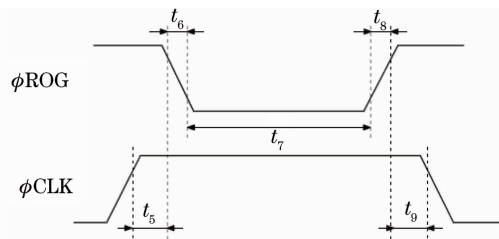
图 4 Sony ILX554B 款 CCD 的典型驱动时序图  
Fig. 4 Typical timing sequence of the Sony ILX554B driver

由控制信号 φROG 和 φCLK 实现对 CCD 器件的控制。当 φROG 处于高电平时,CCD 会一直进行光积分,转移栅关闭;只有当 φROG 处于低电平时,CCD 才停止光积分,并打开转移栅,将信号电荷并行转移到移位寄存器。φCLK 在上升沿的时候,移位寄存器把一个像素的信号电荷转移出去。

结合 LIBS 信号的特点可知,测量时需要进行触发延时控制与光积分控制。

对于触发延迟时间问题,实验采用高速 PIN 管作为 CCD 采集信号与激光脉冲信号的同步标准,利用 DSP 的外部中断响应来实现延迟功能。PIN 管的响应频率可达 500 MHz,即响应时间为 2 ns。实际上,从 PIN 管获得信号到 CCD 真正执行采样功能,还需一段硬件处理时间,主要包括两部分,即 DSP 的中断响应时间及 CCD 的启动时间。经测试,DSP 的中断响应时间为 540 ns,而 CCD 一个典型的启动信号为 11 μs,其时序图如图 5 所示,即当 φCLK 为高电平并持续  $t_5=3\text{ }\mu\text{s}$  的时间后,φROG 信号须由高电平变为低电平并至少需持续  $t_7=5\text{ }\mu\text{s}$ ,而 φCLK 信号在 φROG 信号返回高电平后持续  $t_9=3\text{ }\mu\text{s}$  变为低电平,并在此后开始产生 1 MHz 的时钟信号给 CCD。

由以上分析可知,CCD 的触发延迟时间包含了 PIN 的响应时间(2 ns)、DSP 的中断响应时间(540 ns)和 CCD 启动信号(11 μs),要想实现 1 μs 左右的延迟控制,CCD 的 11 μs 启动时间是最大的障碍。



Item	Symbol	Minimum	Typical	Maximum	Unit
$\phi$ ROG, $\phi$ CLK pulse timing 1	$t_5$	0	3000	—	ns
$\phi$ ROG, $\phi$ CLK pulse timing 2	$t_9$	1000	3000	—	ns
$\phi$ ROG pulse rise/fall time	$t_6, t_8$	0	10	—	ns
$\phi$ ROG pulse period	$t_7$	1000	5000	—	ns

图 5 CCD 启动信号时序

Fig. 5 Timing sequence of the CCD activating signal

经研究发现,  $\phi$ ROG 信号低电平宽度的大小(即  $t_7$ )对 CCD 的启动影响不大, 只需大于其最小宽度  $1\ \mu\text{s}$ , 因此可以将触发信号用于直接触发  $\phi$ ROG 的上升沿<sup>[11]</sup>, CCD 的实际启动时刻应该是在  $\phi$ ROG 信号由低变高的那一刻,  $t_9$  的  $3\ \mu\text{s}$  已经进行光积分了。如此, CCD 的启动时间就缩短到了几个指令周期的时间范围, 也即  $200\sim 300\ \text{ns}$ 。故实际的触发延迟时间, 包括 PIN 的响应时间  $2\ \text{ns}$ 、DSP 的中断响应时间  $540\ \text{ns}$  和 CCD 启动时间  $200\sim 300\ \text{ns}$ , 最短可达到  $0.8\ \mu\text{s}$  左右。使用示波器测得这段时间为  $0.848\ \mu\text{s}$ 。调整触发延迟时间的原理是增加  $t_7$  的时间, 方法是在 LabVIEW 控制面板上将触发延迟时间发送到 DSP, 使  $\phi$ ROG 的上升沿延迟到来, 达到延时目的。

通过对  $\phi$ ROG 信号与  $\phi$ CLK 信号启动时间的控制可灵活控制 CCD 的光积分时间, 但由于 DSP 是串行执行程序的, 在 CCD 的一个工作周期中需要完成 CCD 的驱动、采集信号、A/D 转换及串行通信等功能, 而在整个 CCD 的工作周期中, CCD 的光积分是同步进行的, 因此本周期的测量结果包含了上一周期没受光积分控制的信号电荷, 即如图 4 所示的 CCD 典型驱动时序并不适用于此。为了使光积分时间得到精确控制, 设计了一种新颖巧妙的驱动方法, 其流程如图 6 所示。

在 CCD 一个工作周期内(脉冲激光触发为起始点)打开转移栅两次, 第一次打开是为了将上一周期没受光积分时间控制而产生的电荷转移出去, 即只清空光敏单元, 不进行数据转移, 这段时间进行延时和积分时间控制, 此时积分得到的是 LIBS 信号, 第二次打开转移栅时, 将前段时间积分的 LIBS 信号电荷转移到移位寄存器。利用这种处理方法, 可以很好地控制光积分时间。

综合以上分析, 重新设计 CCD 单个周期内的驱动时序如图 7 所示。

3 实验结果与分析

3.1 触发延迟时间对测量谱线的影响

实验发现, 在没有触发延迟控制的情况下直接测量 LIBS 谱线, 由于 LIBS 脉冲信号与 CCD 采集时序的不统一, CCD 对脉冲光的积分非常不稳定, 采集的信号可能是整体信号的一小段, 或者是没有, 变得无法控制。有时背景噪声影响非常大, 信背比很低, 信号无法分辨, 导致系统也无法正常测量光谱, 因此, 触发延迟

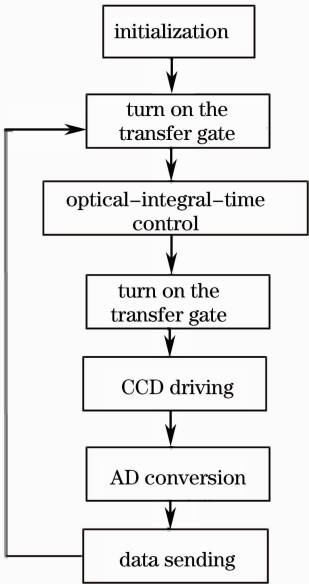


图 6 DSP 对 CCD 的驱动流程图

Fig. 6 Flow chart of the CCD driver

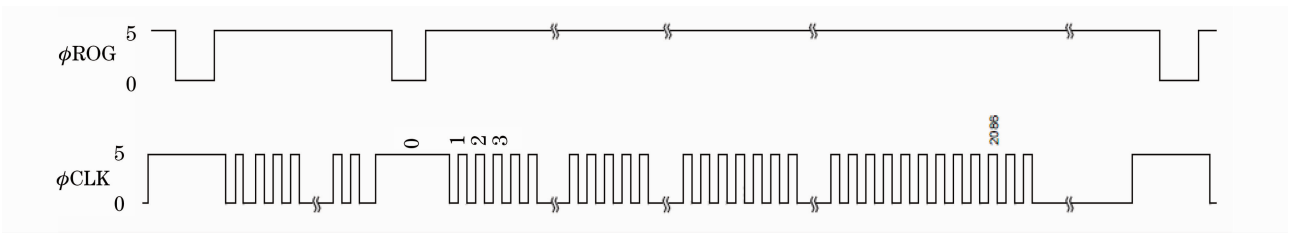


图 7 适用于本测量系统的 CCD 驱动时序图

Fig. 7 Timing sequence of the CCD driver used in LIBS

控制是获得稳定谱线的必要条件。

不同触发延迟时间下的谱线如图 8 所示。

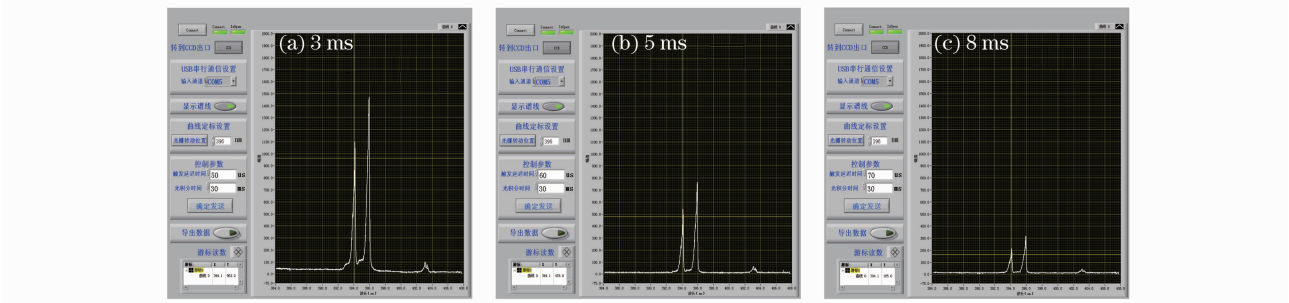


图 8 不同延迟时间下的谱线图

Fig. 8 Spectra at different delay time

由图 8 可知,一定延迟时间后采集到的 LIBS 信号基本排除了背景干扰的影响。在相同光积分时间下,随着触发延迟时间的增大,谱线强度的总体趋势是逐渐降低的,这是因为 LIBS 信号谱线后期开始衰减,这和 2.2 节 LIBS 信号特点的分析是吻合的。

3.2 光积分时间对测量谱线的影响

对于汞灯等光谱连续稳定的光源,在相同触发延迟时间下,增大光积分时间,谱线强度会升高,测量结果如图 9 所示。

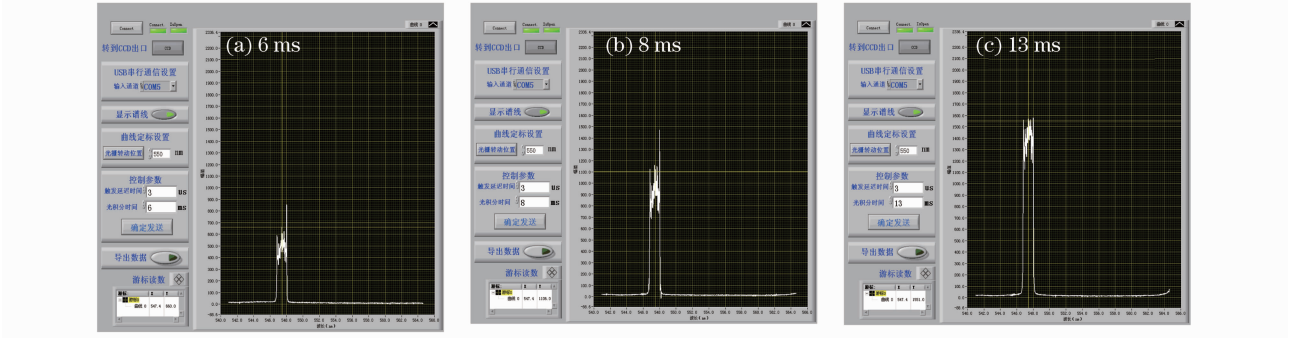


图 9 汞灯不同光积分时间下的谱线图

Fig. 9 Spectra of mercury lamp with different integration time

由图可知,随着光积分时间的增加,谱线强度逐渐升高,这是因为光积分时间升高后,每个周期内 CCD 采集的光的时间增大,采集的光强的总量升高,因而光谱强度升高。

对于 LIBS 信号,在相同的触发延迟时间下,增加光积分时间,谱线强度没有增强,如图 10 所示。由于 CCD 在进行光积分的同时,也要产生时钟脉冲信号来清空移位寄存器,且至少产生 2088 个脉冲,最短需要 5 ms,即是系统最短的光积分时间。由 2.2 节分析的 LIBS 光谱信号特点可知,LIBS 信号寿命一般在几十微秒量级,几十微秒后谱线强度已达到最大值,继续增大光积分时间,也不会使谱线强度增大。

但是增大光积分时间,LIBS 信号的信噪比得到提高,原因是随着光积分时间的增大,会把噪声的影响平均起来抵消掉。因此,本系统应用于测量 LIBS 信号,调节光积分时间虽然不能改变谱线强度,但能改善谱



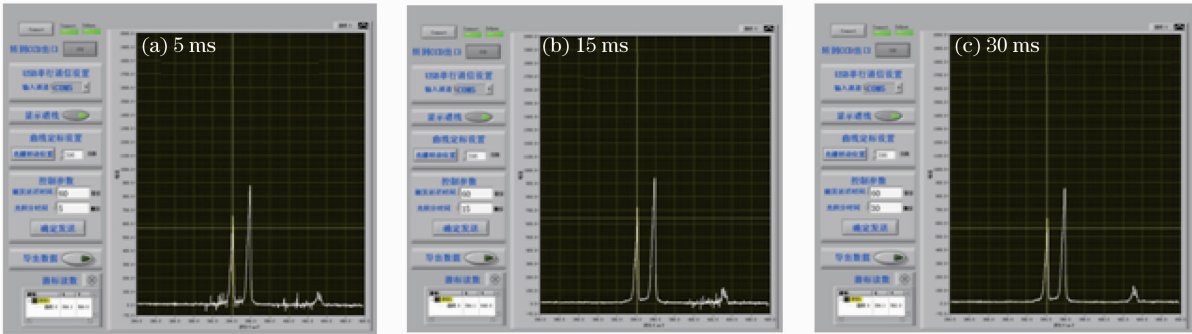


图 10 不同光积分时间下 LIBS 的谱线图

Fig. 10 LIBS spectra with different integration time

线信噪比,提高元素检测灵敏度。在定量测量中,由于低含量元素的谱线强度较弱,测量灵敏度提高后,可以达到更低的元素检出限。

3.3 样品测量结果

将铝合金样品放在样品台,利用铝的 394.35 nm 和 396.15 nm 谱线对本系统进行定标。调节好延迟时间和光积分时间,测量最佳的原子辐射谱线,并将数据导出,用 Origin 软件画出其谱线,如图 11 所示。

根据该谱线图确定 394.35 nm 和 396.15 nm 处对应的像素点,然后计算两者之差,通过多次测量并取平均值得 155.83 pixel,即 1.8 nm 波长间隔对应 155.83 pixel。根据测得的数据计算该 CCD 光谱探测系统的分辨率为 0.035 nm。

将油漆样品涂在纸板上风干,利用已定标的系统来测量该样品,测得部分谱线如图 12 所示。

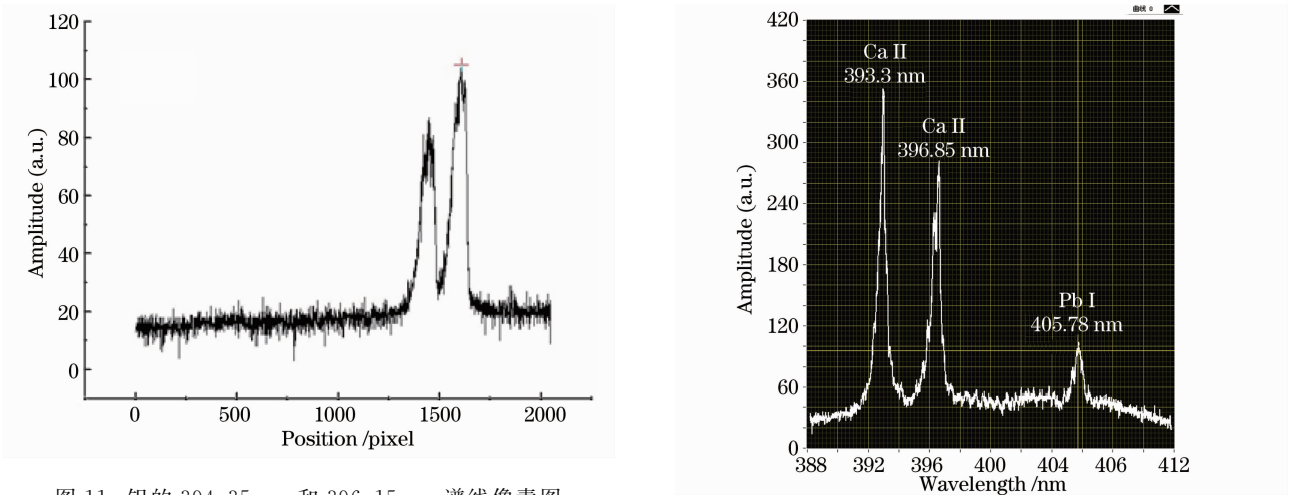


图 11 铝的 394.35 nm 和 396.15 nm 谱线像素图

Fig. 11 Pixel diagram of Al I 394.35 nm and Al I 396.15 nm

图 12 油漆样品的 LIBS 谱线图  
Fig. 12 LIBS spectrum of paint sample

测量波段内一共有三个峰,测得其对应波长分别是 393.2 nm、396.5 nm 和 405.7 nm。分析可知前面两个峰是钙的离子谱线,对应的标准波长分别是 393.3 nm 和 396.85 nm;而最后一个峰是油漆中含有的重金属铅的原子谱线,对应标准波长是 405.78 nm。据此计算测得的三个波长的相对误差分别是 0.025%、0.088%和 0.02%,均不超过 0.1%,说明本测量系统的精度很高。

综上所述,本系统已经实现了设计的功能,通过 LabVIEW 控制面板可灵活调节触发延迟时间和光积分时间,使 CCD 在最佳的时间启动、积分,得到最佳的光谱图。值得说明的是,同样测量 25 nm 宽的谱线图,若使用 PMT 法,设置每隔 0.1 nm 扫描一个点,则需要 250 个激光脉冲;而使用本 CCD 测量系统,只需一个激光脉冲便可以完成。对比两种方法,可以知道本系统在实时测量方面更具优势。

## 4 结 论

从对 LIBS 信号特点及 CCD 驱动时序的分析着手,分析了测量 LIBS 信号的关键技术及对 CCD 驱动时序的要求,并使用 DSP 芯片为开发平台,开发了一套 LIBS 信号探测专用的 CCD 光谱采集系统,触发延迟时间与光积分时间都能精确控制,其分辨率与测量精度也达到要求。一系列的实验测试结果显示,本方案设计的 CCD 光谱采集系统应用于 LIBS 光谱的快速、宽谱测量,有良好的效果,为研制低成本的 LIBS 系统提供了技术参考和实验依据。

## 参 考 文 献

- 1 Z. L. Zhu, G. C. Chan, S. J. Ray *et al.*. Use of a solution cathode glow discharge for cold vapor generation of mercury with determination by ICP atomic emission spectrometry [J]. *Anal. Chem.*, 2008, **80**(18): 7043~7050
- 2 H. Erxleben, J. Ruzicka. Atomic absorption spectroscopy for mercury, automated by sequential injection and miniaturized in lab or valve system [J]. *Anal. Chem.*, 2005, **77**(16): 5124~5128
- 3 Dong Meirong, Lu Jidong, Li Jun *et al.*. Properties of laser-induced breakdown spectroscopy between liquid steel and solid steel[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(1): 0130002  
董美蓉, 陆继东, 李 军 等. 液相和固相钢铁的激光诱导击穿光谱特性[J]. 光学学报, 2011, **31**(1): 0130002
- 4 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser induced breakdown spectroscopy combined with neural networks[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2757~2765  
孙兰香, 于海斌, 丛智博 等. 激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的 Mn 和 Si[J]. 光学学报, 2010, **30**(9): 2757~2765
- 5 Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 577~581  
许洪光, 管士成, 傅院霞 等. 土壤微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿谱[J]. 中国激光, 2007, **34**(4): 577~581
- 6 A. M. Popov, F. Colao, R. Fantoni. Spatial confinement of laser-induced plasma to enhance LIBS sensitivity for trace elements determination in soils [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, **25**(9): 837~838
- 7 Shi Huan, Zhao Nanjing, Wang Chunlong *et al.*. Measurement of trace heavy metal zinc in water by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser and Optoelectronics Progress*, 2012, **49**(1): 013003  
石 焕, 赵南京, 王春龙 等. 应用激光诱导击穿光谱测量水体中痕量重金属锌[J]. 激光与光电子学进展, 2012, **49**(1): 013003
- 8 H. Nasibov, A. Kholmatov, B. Akselli *et al.*. Performance analysis of the CCD pixel binning option in particle-image velocimetry measurements [J]. *Mechatronics*, 2010, **15**(4): 527~540
- 9 S. Musazzi, E. Golinelli, U. Perini *et al.*. Elemental analysis of coal by means of the laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique [C]. 2012 IEEE Sensors Applications Symposium, 2012
- 10 J. Riondato, F. Vanhaecke, L. Moens *et al.*. Fast and reliable determination of (ultra) trace and/or spectrally interfered elements in water by sector field ICP-MS [J]. *J. Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, **15**(4): 341~345
- 11 Li Jie, Lu Jidong, Lin Zhaoxiang *et al.*. Experimental analysis of spectra of metallic elements in solid samples by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(11): 2882~2887  
李 捷, 陆继东, 林兆祥 等. 激光诱导击穿固体样品中金属元素光谱的实验研究[J]. 中国激光, 2009, **36**(11): 2882~2887
- 12 Lu Linxuan, Wang Zixin, Li Runhua *et al.*. Rapid analysis of heavy metals in paints with laser induced breakdown spectroscopy [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **20**(11): 1827~1831  
陆林轩, 王自鑫, 李润华 等. 用激光诱导击穿光谱快速分析油漆中的重金属含量[J]. 强激光与粒子束, 2008, **20**(11): 1827~1831
- 13 H. Matsuta, K. Kitagawa, K. Wagatsuma. Stabilization of the spark-discharge point on a sample surface by laser irradiation for steel analysis [J]. *Anal. Sci.*, 2006, **22**(10): 1275~1277