

玻尔兹曼曲线法在土壤激光诱导击穿光谱谱线识别中的应用研究

孟德硕 赵南京 马明俊 王寅 胡丽 方丽 余洋 谷艳红 王园园 刘建国 刘文清

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

摘要 在激光诱导等离子体满足局部热平衡的情况下,玻尔兹曼曲线法是计算等离子体温度的一种重要手段,对该方法的应用进行了引申和扩展。实验验证激光诱导等离子体处于局部热平衡状态,利用Fe的多条原子谱线建立玻尔兹曼曲线,根据建立的曲线对Fe的其他原子谱线强度进行了反演,反演结果与实验测量结果误差在15%以内。土壤中Fe、Ti、Ca等元素的特征谱线较多,易与其他元素的特征谱线产生重叠,通过这种方法能实现部分谱线的识别与判定,通过建立Mn的玻尔兹曼曲线,求出了Mn 405.89 nm谱线的强度,并分析其对Pb 405.78 nm谱线的影响。研究结果表明,玻尔兹曼曲线法可以对谱线识别起到辅助作用,并且可以加深对定标曲线截距的认识。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 玻尔兹曼曲线法; 谱线识别

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.103004

Research on Boltzmann Plot Used in Soil Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Spectral Line Identification

Meng Deshuo Zhao Nanjing Ma Mingjun Wang Yin Hu Li Fang Li Yu Yang
Gu Yanhong Wang Yuanyuan Liu Jianguo Liu Wenqing

Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

Abstract As one of the most important ways to calculate the plasma temperature when the laser induced plasma is under local thermal equilibrium condition, the use of Boltzmann algorithm is extended. The experiments prove that the soil laser induced plasma is under local thermal equilibrium condition, then the Boltzmann plot is built by several Fe atomic spectral lines. According to the fitting line, the intensity of other Fe spectral lines are calculated and the error between the calculated and the experimental results is lower than 15%. The characteristic spectral lines of Fe, Ti, Ca in soil are abundant and easy to overlap with other spectral lines. The method can assist identifying and separating some unknown spectral lines. By building the Boltzmann plot of Mn, the intensity of 405.89 nm line is calculated and its impact on the Pb 405.78 nm line is studied. The results show that this method can be applied in the field of spectral line identification and separation.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; Boltzmann plot; spectral line identification

OCIS codes 300.6365; 140.3440; 350.5400; 300.2140; 300.6210

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是用激光脉冲聚焦后作用在样品表面,继而在样品表面产生等离子体,等离子体在产生、扩散和消逝过程中会释放出具有元素特征的谱线,对等离子体光谱进行分析就可以得到样品的元素组成及其含量信息^[1]。LIBS技术具有无需样品制备、可实时、现场、多元素同时检测等优点,已经广

收稿日期: 2015-04-10; 收到修改稿日期: 2015-05-14; 网络出版日期: 2015-09-23

基金项目: 国家 863 计划(2014AA06A513, 2013AA065502)、国家自然科学基金(61378041)、安徽省杰出青年科学基金(1508085JGD02)

作者简介: 孟德硕(1990—),男,博士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱技术在土壤领域的应用方面的研究。

E-mail: dsmeng@aiofm.ac.cn

导师简介: 赵南京(1976—),男,研究员,博士生导师,主要从事环境光学与环境光谱学监测新技术与方法等方面的研究。

E-mail: Njzhao@aiofm.ac.cn(通信联系人)

泛应用于燃烧^[2]、太空探测^[3]、工业生产控制^[4]、环境检测^[5]等领域。

土壤重金属污染是世界范围内所面临的严峻问题,土壤中重金属的侵袭、累积和污染将对土壤质量产生影响,造成土壤质量退化以及生态与环境的恶化,与此同时,生长在重金属污染土壤中的作物,其可食用部位的重金属含量较高,并可以通过食物链进入人体,对人类健康产生严重威胁^[6]。由于具有可现场检测、多元素同时测量且对重金属元素较为敏感等优点,LIBS技术已经开始应用到土壤重金属检测领域。土壤中主要的重金属污染元素Pb、Cd、Cu、Ni、Zn、Cr等均可利用LIBS进行较为准确的测定^[7-9]。土壤中Fe、Ca、Al、Mn、Ti等元素含量丰富且谱线较多,导致土壤光谱非常复杂,并且这些元素的较弱谱线可能会和重金属元素的特征谱线发生重叠干扰,严重影响了土壤中重金属元素的定量检测^[10]。针对谱线重叠现象,目前常用的谱线分离方法有列文伯格-马夸尔特算法、洛伦兹分峰拟合等,但是如果光谱仪分辨率较低,会出现两条或多条谱线无法使用算法分离的情况。

等离子体温度是激光诱导等离子体最重要的参数之一,是理解等离子体中原子解离、电离、蒸发运输等过程的一个重要物理量,等离子体温度包括电子温度、激发温度和电离温度,当等离子体处于局部热平衡状态时,这些温度是一致的,同时等离子体中的粒子满足玻尔兹曼分布,利用一种元素多条特征谱线的光谱强度和玻尔兹曼法即可求出等离子体温度^[11]。当激光诱导等离子体处于局部热平衡状态时,利用一种元素多条谱线的光谱强度建立玻尔兹曼曲线,而未使用的谱线所对应的点也会落在该拟合直线上。本文根据一种元素的多条谱线建立玻尔兹曼曲线,然后利用该拟合直线和目标谱线的相关参数求出该谱线的光谱强度。对使用这种方法求出的光谱强度和根据洛伦兹拟合得出的光谱强度进行了对比,二者相对误差在15%以内,表现出良好的一致性,利用这种方法可以进行一定的谱线识别,由于土壤中Fe、Ti、Ca、Mg等元素的谱线较多,易对其他微量元素的谱线产生干扰,通过建立这些土壤中常量元素的玻尔兹曼图,可以求出土壤中较弱原子谱线的强度,从而对目标谱线进行识别与判断,同时这种方法对认识Pb等元素定标曲线出现的截距也有一定作用。

2 实验与样品

实验系统如图1所示,采用波长为1064 nm、脉宽为6 ns的Nd:YAG激光器(法国Quantel公司)作为激发光源,其单脉冲能量为100 mJ,激光束经透镜聚焦后作用于土壤样品表面,产生的激光诱导土壤等离子体光谱信号在透镜聚焦后经光纤传输至光谱仪,光谱仪为avantes-desktop-usb2型光纤光谱仪,其最佳分辨率为0.08 nm,光谱探测范围为200~500 nm。

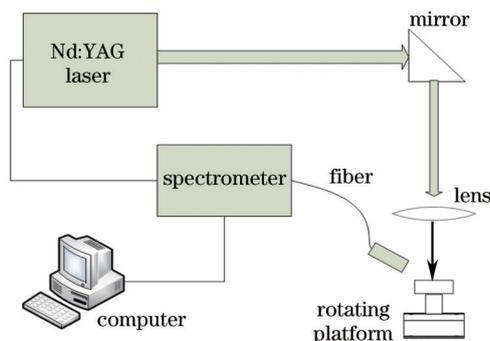


图1 实验系统

Fig.1 Experimental system

实验所用土壤样品为国家标准物质GBW07421,其部分元素含量如表1所示。称取3 g样品在5 MPa压强下压制成直径为3 cm、厚度为2.5 mm的薄片,测量时将压制好的土样放置在旋转平台上,以保证激光作用在土样的不同位置,从而减小样品的不均匀性带来的信号波动,同时光谱探测得到的每一个光谱数据都是20个激光脉冲作用的平均值,以此来进一步增强光谱数据的稳定性。

表1 实验样品元素组成

Table 1 Composition of the sample soil

Composition	Content /%
SiO ₂	60.76
TiO ₂	0.55
Al ₂ O ₃	10.78
Fe ₂ O ₃	2.79
MnO	0.058
MgO	1.83
CaO	9.07
Ni	23×10 ⁻⁶
Pb	19×10 ⁻⁶

3 结果与讨论

3.1 局部热平衡的判定

利用LIBS实现定量检测的前提是激光诱导等离子体处于局部热平衡状态,而满足局部热平衡的条件由下式给出^[12]:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T_e^{1/2} \Delta E^3, \quad (1)$$

式中 $T_e(K)$ 为电子温度, N_e 为电子密度, ΔE 为离子的最大能级差。实验中电子温度一般在 6500 K 左右,最大能级差为 13 eV,可得满足局部热平衡状态的最小电子密度约为 $2.83 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

对于LIBS等离子体光谱,谱线的展宽机制主要有多普勒展宽、斯塔克展宽和自然展宽,其中对线宽贡献最大的是斯塔克展宽^[13],斯塔克展宽主要由电子之间的碰撞产生,因此斯塔克展宽与电子密度有关。忽略离子等对展宽的作用,谱线的半峰全宽 $\Delta\lambda_{1/2}$ 与电子密度 N_e 之间的关系为^[14]

$$\Delta\lambda_{1/2} \approx 2\omega \frac{N_e}{10^{16}}, \quad (2)$$

式中 ω 为谱线的半峰全宽,在延时为 1.5 μs 时,对 Ca 422.67 nm 谱线的强度进行洛伦兹拟合,求得其半峰全宽, Ca 422.67 nm 谱线在等离子体温度为 10000 K、电子密度为 10^{17} cm^{-3} 时,其斯塔克展宽为 0.0126 nm^[15],而实验中该谱线的展宽为 0.069 nm,所以实验中激光诱导等离子体的电子密度约为 $5.47 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,满足局部热平衡条件。

3.2 玻尔兹曼曲线的建立

激光诱导等离子体处于局部热平衡状态时,元素特征谱线的辐射强度为^[1]

$$I = \frac{h\nu g A N}{4\pi} = \left(\frac{hc N_0 g A}{4\pi \lambda Z} \right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3)$$

式中 h 为普朗克常数, g 为能级的统计权重, N_0 为总的粒子数密度, E 为跃迁上能级, A 为跃迁几率, Z 为由原子基态的统计权重所决定的配分函数, ν 为谱线频率, λ 为谱线波长, T 为等离子体温度, c 为光速, k 为玻尔兹曼常数。

在一次测量中一种元素的两条不同特征谱线的强度比 I/I' 为

$$\frac{I}{I'} = \left(\frac{\lambda g' A'}{\lambda' g A} \right) \exp\left(-\frac{E' - E}{kT}\right). \quad (4)$$

对于一条谱线,其 gA 及 E 均可通过查询美国国家标准与技术研究院(NIST)数据库得知,(4)式中未知量只有等离子体温度 T ,通过计算一种元素两条不同谱线的强度比值,即可计算出等离子体温度 T 。但是准确的光谱相对强度并不容易测得,如果(3)式中两条谱线的上能级相同,即 $E' = E$,则 $\frac{I}{I'} = \frac{\lambda g' A'}{\lambda g A}$, Fe 的 388.628 nm (gA 为 3.7×10^7) 和 393.0196 nm (gA 为 1.39×10^7) 谱线跃迁上能级相同,所以这两条谱线的强度之比应该是 2.69,而在实验所得光谱中,388.628 nm 谱线的强度一般是 393.0196 nm 谱线的两倍,不到 2.69。

所以直接用(4)式得到的等离子体温度误差较大,而采用较多的特征谱线能提高等离子体温度的计算精度,对(3)式等号左右两端取对数得

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = -\frac{E}{kT} - \ln\left(\frac{4\pi Z}{hcN_0}\right), \quad (5)$$

在等离子体处于局部热平衡的情况下,利用上式建立玻尔兹曼曲线,直线的斜率为 $-1/kT$,利用一种元素的多条原子谱线,建立玻尔兹曼曲线后即可求出等离子体温度。一种元素的不同原子谱线在未达到饱和时,其在玻尔兹曼曲线上对应的点都应落在拟合直线附近,建立玻尔兹曼曲线后,通过这条斜率为 $-1/kT$ 的直线以及未参与直线拟合的谱线的各个参数,应能反演出这条谱线的光强。以Fe为例,Fe的谱线众多,选取Fe的8条原子谱线建立玻尔兹曼曲线,这8条谱线的参数如表2所示。

表2 所选8条铁元素特征谱线的参数

Table 2 Parameters of eight Fe spectral lines

Wavelength /nm	$g_k A_{ki}$	E_k
303.738	1.46×10^8	33801.572
344.0606	1.20×10^8	29056.324
356.538	3.86×10^8	35767.564
357.0097	7.44×10^8	35379.208
367.991	1.24×10^7	27166.82
382.0425	6×10^8	33095.941
388.628	3.70×10^7	26140.179
404.581	7.76×10^8	36686.176

对实验所得的光谱进行处理,去除光谱背景后^[16]提取出这8条谱线的强度并建立玻尔兹曼曲线,结果如图2所示。

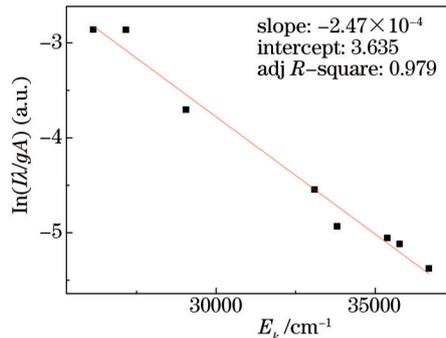


图2 基于表2得到的多谱线玻尔兹曼曲线

Fig.2 Multiline Boltzmann plot based on the data in table 2

根据拟合结果建立谱线光谱强度与其参数 gA 和 E_k 的关系表达式,即

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = -2.470 \times 10^{-4} \times E_k + 3.635. \quad (6)$$

选取Fe的多条未参与建立玻尔兹曼曲线的原子线对该表达式进行验证,这些Fe谱线的参数、反演光强与实际光强如表3所示。

表3 计算结果与实验结果对比

Table 3 Comparison of calculated results and experimental results

Wavelength /nm	gA	E_k	Calculated intensity	Experimental intensity	Deviation /%
305.908	1.47×10^8	33095.941	4905	4416	11.07
347.545	4.88×10^7	29469.024	3653.7	3962	-7.78
363.1463	4.65×10^8	35257.324	7968	8755	-8.99
371.993	1.78×10^8	26874.55	23643	21474	10.1
373.486	9.91×10^8	33695.397	24291	26924	-9.78
385.991	8.72×10^7	25899.989	14203	13255	7.15
393.0296	1.39×10^7	26140.179	2095.4	1873	11.87
407.174	3.82×10^8	37521.161	3336.2	3889	-14.21

通过玻尔兹曼曲线反演得到的光谱强度与实验所得光谱强度相差均在15%以内,可见通过建立玻尔兹曼曲线和目标谱线已知的参数,可以得到目标谱线的相对光谱强度,但是由于光谱在测量时存在一定误差,建立的玻尔兹曼曲线线性一般,通过这种方法无法准确反演目标谱线的强度。

3.3 对未知谱线的判定

土壤中Fe、Ti、Ca、Mn、Mg等元素含量丰富,谱线较多,这些谱线与重金属元素的特征谱线经常发生重叠干扰,通过建立这些元素的玻尔兹曼曲线,可以判断重金属元素特征谱线旁边Fe等元素谱线产生的干扰,当重金属元素含量较低时,也可以用这种方法判断重金属元素特征谱线附近微弱的峰是属于重金属元素还是属于Fe等常量元素。

进行光谱识别时,会根据一条谱线的强度和附近所有元素的特征谱线进行对比,以实现谱线的标定,但是在很多情况下,无法实现谱线的准确标定,如图3所示,Ni的352.454 nm谱线与右边一个较强的峰有一定重叠,通过查询NIST数据库,初步判断该谱线为Fe I 352.604 nm,将Fe 352.604 nm谱线的参数代入(6)式中,得到的光谱强度为652,与未知峰的光强差距较大,可知该峰不仅包含了Fe I 352.604 nm,还包括附近的其他谱线,通过查询NIST数据库,找到附近可能存在的Fe的谱线,如表4所示。

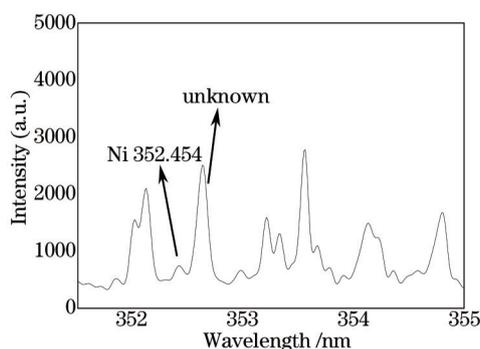


图3 351~355 nm范围内的光谱

Fig.3 Spectra in the range of 351~355 nm

表4 可能存在的谱线的参数

Table 4 Parameters of spectral lines which are possibly present

Wavelength /nm	gA	E_k	Calculated intensity
352.604	7.98×10^6	29056.324	652
352.617	2.9×10^7	36079.372	418
352.624	1.53×10^8	51461.67	50
352.638	2.89×10^8	51460.518	93
352.647	6.45×10^7	46727.074	67

由于光谱仪分辨率最高为0.08 nm,无法分开这5条谱线,图3中的未知峰实际为Fe的这5条谱线的叠加,而不是一个孤立的峰,未知峰的实测光强值为1798,而5条Fe谱线的光谱叠加和为1280,仍存在较大偏差,出现这种情况的原因包括:1)这个峰仍包含其他元素谱线的贡献;2)玻尔兹曼曲线法对强度较小的峰反演结果偏差较大;3)谱线强度测量不够准确。通过玻尔兹曼曲线法可以证明这条未知谱线并不是一个单独

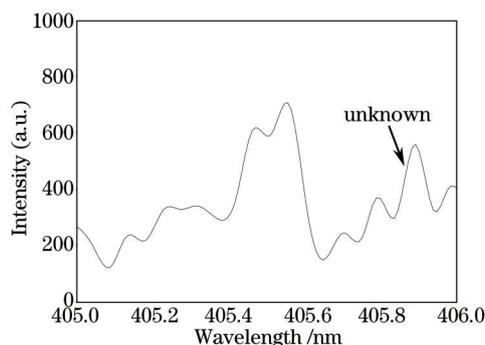


图4 405 nm处的光谱

Fig.4 Spectrum at 405 nm

的元素特征峰,而是多条谱线的叠加,这种方法能有效提高光谱识别的准确性。

一般土壤中Pb含量很低,所选用的GBW7421号土壤中Pb含量为 19×10^{-6} ,选择Pb I 405.78 nm作为分析线,在未额外添加重金属元素Pb时,如图4所示,波长405.78 nm附近有一个非常微弱的峰,由于光谱仪分辨率较低,数据点较少,这一波段数据波动较大,且光谱仪所显示的光谱波长可能存在一定的偏移,无法判断这个峰是Pb元素的特征峰还是波动的背景。查询NIST数据库可知,这个位置可能出现的元素特征峰有Pb I 405.78 nm和Mn 405.893 nm,利用Mn的多条原子线建立Mn的玻尔兹曼曲线,所使用的Mn原子谱线参数如表5所示。建立的玻尔兹曼曲线如图5所示。

表5 所选Mn元素5条谱线的参数

Table 5 Parameters of five Mn spectral lines

Wavelength /nm	gA	E_k
380.672	7.1×10^8	43314.23
403.076	1.4×10^8	24802.25
403.307	9.9×10^7	24788.05
403.449	6.32×10^7	24779.32
404.136	7.87×10^8	41787.48

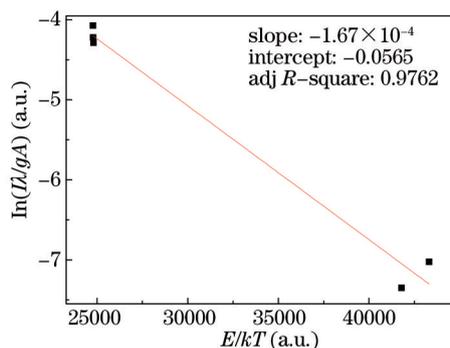


图5 基于表5得到的多谱线玻尔兹曼曲线

Fig.5 Multiline Boltzmann plot based on the data in table 5

由于Mn在土壤中含量远不如Fe丰富,特征谱线也远少于Fe,建立玻尔兹曼曲线时,可以利用的谱线并不多,根据建立的玻尔兹曼曲线,对Mn I 405.893 nm特征谱线的强度进行反演,结果为293.7,而405.9 nm处的峰强度在300左右,两者非常接近,所以405.9 nm处的峰很有可能为Mn I 405.893 nm特征谱线,而不是起伏的背景,此次测量光谱在这个区域并未发生谱线漂移,位于405.8 nm处更小的峰才可能是Pb 405.78 nm谱线。通过这种方法可以判断Pb特征峰是否存在。制作Pb的定标曲线时,随着Pb浓度的升高,谱线展宽变大,Pb浓度超过 50×10^{-6} 时,Pb 405.78 nm谱线将Mn 405.893 nm谱线彻底覆盖,所以此时对Pb峰值进行洛伦兹拟合时,所得到的Pb的特征谱线强度值会偏大,光谱强度随Pb浓度的增加量也显著变大,这将导致得到的定标曲线线性变差,也出现了150左右的截距,而这个截距就包含了Mn 405.893 nm谱线对Pb 405.78 nm谱线的贡献。

4 结 论

玻尔兹曼曲线法是用来求解激光诱导等离子体温度的一种方法,对其应用进行了扩展,利用土壤中Fe元素的多条原子谱线,建立玻尔兹曼曲线,并根据所得拟合直线与未知Fe原子谱线的参数,求得未知谱线的相对光强,反演结果与实验实测值相差在15%以内,证明在实际情况下利用这种方法来反演未知谱线的相对光强是可行的。由于土壤中Ca、Al、Fe、Ti等元素含量丰富,其特征谱线极易与其他元素的特征谱线发生重叠,根据玻尔兹曼曲线法可以求出其中一条重叠谱线的相对光强,然后作为判断谱线分离是否成功的一个重要依据,该方法在谱线识别领域也可以起到重要的辅助作用,可以用于判断未知峰是属于常量元素还是微量元素。利用该方法还对Pb 405.78 nm附近的一条谱线进行了分析,并讨论了Pb 405.78 nm定标曲线截距的形成。这种方法还可以应用到更多方面,将进一步研究其应用条件和使用范围。

参考文献

- 1 D A Cremers, L J Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[M]. New York: John Wiley & Sons, 2013.
- 2 T Ctvrtnickova, M P Mateo, A Yanez, *et al.*. Application of LIBS and TMA for the determination of combustion predictive indices of coals and coal blends[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(12): 5447-5451.
- 3 B Salle, J L Lacour, E Vors, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: Capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2004, 59(5): 1413-1422.
- 4 R Noll, H Bette, A Brysch, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy - applications for production control and quality assurance in the steel industry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 637-649.
- 5 N K Rai, A K Rai. LIBS - an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 835-838.
- 6 Chen Huaiman. Environmental Soil Science[M]. Beijing: Science Press, 2010: 185-187.
陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 185-187.
- 7 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. 土壤中微量重金属元素Pb的激光诱导击穿光谱[J]. 中国激光, 2007, 34(4): 577-581.
- 8 Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, *et al.*. Measurement and analysis of copper in soil using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(11): 3132-3135.
鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤中铜元素的激光诱导击穿光谱测量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(11): 3132-3135.
- 9 G S Senesi, M D Aglio, R Gaudiuso, *et al.*. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium[J]. Environmental Research, 2009, 109(4): 413-420.
- 10 V Lasic, R Barbini, F Colao, *et al.*. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 807-820.
- 11 L J Radziemski, D A Cremers, T M Niemczyk. Measurement of the properties of a CO₂ laser induced air-plasma by double floating probe and spectroscopic techniques[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1985, 40(3): 517-525.
- 12 R H Huddleston, S L Leonard. Plasma Diagnostic Techniques[M]. New York: Academic Press, 1965.
- 13 Zheng Peichao, Liu Hongdi, Wang Jinmei, *et al.*. Study on time evolution process of laser-induced aluminum alloy plasma[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1015001.
郑培超, 刘红弟, 王金梅, 等. 激光诱导铝合金等离子体的时间演化过程研究[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1015001.
- 14 H R Griem. Plasma Spectroscopy[M]. New York: McGraw Hill, 1989.
- 15 Hu Zhenhua, Zhang Qiao, Ding Lei, *et al.*. Temperature and electron number density of liquid jet double-pulse laser induced breakdown Ca plasma[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(4): 0430004.
胡振华, 张巧, 丁蕾, 等. 液体射流双脉冲激光诱导击穿Ca等离子体温度和电子数密度研究[J]. 光学学报, 2013, 33(4): 0430004.
- 16 Hu Li, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, *et al.*. Study on removing method of continuous background spectrum in LIBS of multi-element heavy metals in water[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0715003.
胡丽, 赵南京, 刘文清, 等. 水体重金属多元素LIBS测量连续背景光谱去除方法研究[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0715003.

栏目编辑: 吴秀娟