

激光诱导不同化学形态碳等离子体光谱特性研究

钟子铭 陆继东 郑建平 董美蓉

(华南理工大学电力学院, 广东 广州 510640)

摘要 选用 4 种不同形态碳元素样品(石墨、碳酸钙、无水对氨基苯磺酸和煤)进行激光诱导击穿光谱(LIBS)实验。通过改变激发环境氛围(大气、氮气和氩气),分析激发环境氛围对不同形态碳元素的原子发射光谱和分子发射光谱激发机制的影响,进而实现对不同形态碳元素的 LIBS 特性研究。研究结果表明,不同形态碳元素原子发射光谱 C I 的变化规律为在氩气中最强,在大气中次之,在氮气中最弱。而不同激发环境中,分子光谱 C₂ 和 CN 的变化规律与原子光谱 C I 的变化规律存在差异,这主要取决于样品本身的结构差异和等离子体与周围环境的相互作用机制。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;碳元素;激发环境氛围;分子光谱;原子光谱

中图分类号 O657.38; TK314 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.1230001

Study on Properties of Plasma Spectroscopy of Laser-Induced Carbon Materials with Different Chemical Forms

Zhong Ziming Lu Jidong Zheng Jianping Dong Meirong

(Electric Power College, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract Four kinds of samples (graphite, CaCO₃, NH₂C₆H₄SO₃H and coal) with different forms of carbon are used for laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) experiment. Different gases (air, nitrogen, argon) are used to analyze the influence of gases on atomic emission spectrum and molecular emission spectrum for carbon materials to study the LIBS properties for the carbon materials with different forms. The results show that the variation rules of neutral atomic emission C I intensities are that the strongest is in argon, the medium is in air and weakest in nitrogen. Since there are reversible reactions among molecular emission C₂, N₂ and CN, the variation rules of molecular emission C₂ and CN depend on not only whether the samples themselves contain C-C, C=C or C-N, but also the interaction mechanism between the plasma and surrounding environment.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; carbon; ambient atmosphere; molecular emission spectrum; atomic emission spectrum

OCIS codes 300.6365; 300.2140; 300.6170; 300.6210

1 引 言

作为一种物质成分分析的光谱分析方法,激光诱导击穿光谱(LIBS)技术^[1]检测具有无需单独制样、能在线原位检测等优点,已经在工业过程监测^[2]、燃烧诊断^[3,4]、环境检测^[5,6]和考古^[7]等行业得到了广泛应用。但 LIBS 技术作为一种点测量技

术,受基体特性影响较大。样品不同测量点之间的物理特性差异(如粗糙度、硬度等)、化学组成的不均匀性等均会对发射光谱的强度造成直接影响^[8,9]。David 等^[10]利用 LIBS 进行土壤中的总碳量的测量,提出了需要进一步研究样品的物理化学特性对检测的影响,如结构和矿物质组成等。Capitelli

收稿日期: 2011-05-23; **收到修改稿日期**: 2011-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(50576029, 51071069)资助课题。

作者简介: 钟子铭(1988—),男,硕士研究生,主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用等方面的研究。

E-mail: jimmy83780954@126.com

导师简介: 陆继东(1957—),男,教授,博士生导师,主要从事清洁燃烧理论与技术、燃烧系统的优化运行以及激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用等方面的研究。E-mail: jdllu@scut.edu.cn

等^[11]对比分析了在不同土壤基质中多种重金属元素的含量与检测限,表明土壤基质对实验结果有影响。Aaron 等^[12]分析了土壤和沙中 Pb 和 Ba 在不同存在形态(碳酸盐、氧化物、硫酸盐、氯化物和硝酸盐)的 LIBS 特性,发现其受化学样品组成及基体组成影响很大。谢承利等^[13]研究了煤粉形态对煤粉等离子体特性的影响,发现煤粉粒径越小,等离子体温度越高且电子密度越大,也即样品的等离子体化程度越高,越有利于煤中元素的定量分析。姚顺春等^[14]分析了燃煤形态对 LIBS 特性的影响,结果表明,相同实验条件下,粉状煤样形成的等离子体温度和电子密度均比块状煤样的高,但块状煤样的元素特征谱线强度则更大。

碳元素是一种重要的非金属元素,它存在于多种检测对象中,因此实现物质碳元素含量的检测具有重要意义。然而实际检测对象中碳元素的形态多样,如燃煤中的碳元素主要以有机质的形式存在,也有少量的以碳酸盐形式存在^[15],而粉煤灰中的碳元素主要以非晶质的无机碳形式存在^[16]。董美蓉等^[17]选用了碳元素的 4 种不同形态的纯化学试剂样品为实验对象,研究了不同形态碳元素的光谱特性,结果表明,存在于结构复杂、化学键能较大的物质中的碳元素,被激发所需的激光能量也较大。

本文选用碳元素常见的存在形态的 3 种化学纯试剂(石墨、碳酸钙和苯磺酸)和 1 种实际检测对象——煤,对激光诱导碳元素不同化学形态碳等离子体的光谱特性进行深入研究,通过改变激发环境氛围(大气、氩气和氮气),分析不同化学形态碳元素等离子体的原子发射光谱和分子发射光谱激发机制,进而揭示不同形态碳元素等离子体与周围环境的相互作用机制。

2 实验介绍

2.1 实验样品

实验选用具有不同碳元素存在形态的 3 种化学纯粉末样品与一种实际检测对象为实验样品:1)单质形态的石墨,一种高纯度的含碳物质,碳的质量分数达到 99.9%。其晶体是层状结构,在每一层内,碳原子排列成六边形,每个碳原子与周围 3 个碳原子以共价键结合,形成网状结构,而层与层之间的碳原子以分子间作用力结合,结构如图 1(a)所示;2)无机矿物质形态的(CaCO_3),是一种常见的碳酸盐,碳原子存在于 CO_3^{2-} 离子中,它以碳原子为中心,碳原子和氧原子结合形成 C—O 键和 C=O 键,构成一个平面三角形结构,碳原子中没有未成键的

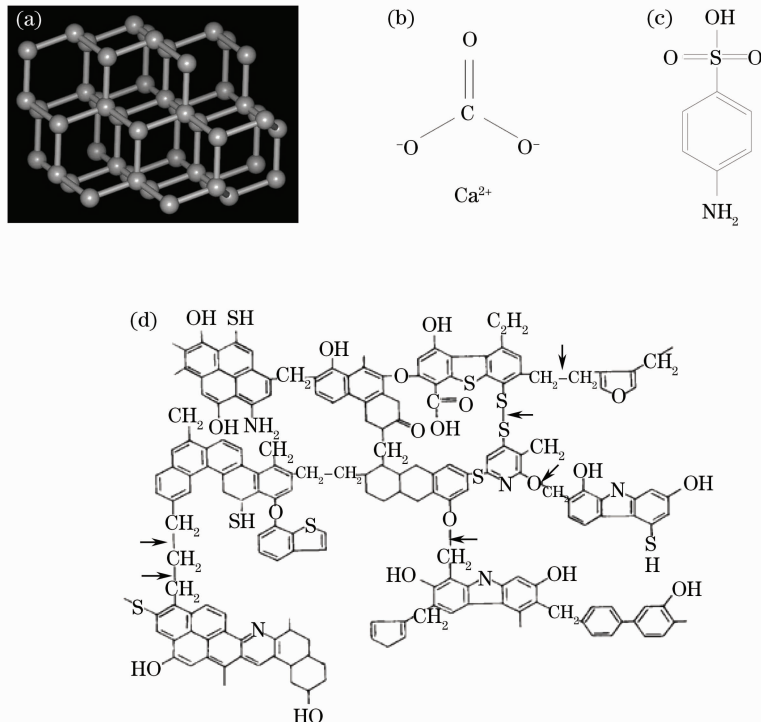


图 1 样品结构示意图。(a)石墨;(b)碳酸钙;(c)对氨基苯磺酸;(d)煤

Fig. 1 Schematic diagram of sample structure. (a) Graphite; (b) CaCO_3 ; (c) $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$; (d) coal

自由电子,结构如图 1(b)所示;3)有机态的无水对氨基苯磺酸($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$),一种含有 C, H, O, N 和 S 等 5 种非金属元素的有机物,苯环一节点与氨基相连,即氮与碳相连,存在 CN 自由基结构,结构如图 1(c)所示;4)实际的检测对象——煤,一种重要的化石燃料,结构复杂,含有 C, H, O, N 和 S 五大主量非金属元素和其他次要和痕量元素,由多个五元环,六元环构成,支链上含有 C—C, C—N 等结构,如图 1(d)所示。

2.2 实验平台

研究所用的实验系统如图 2 所示。激光光源为

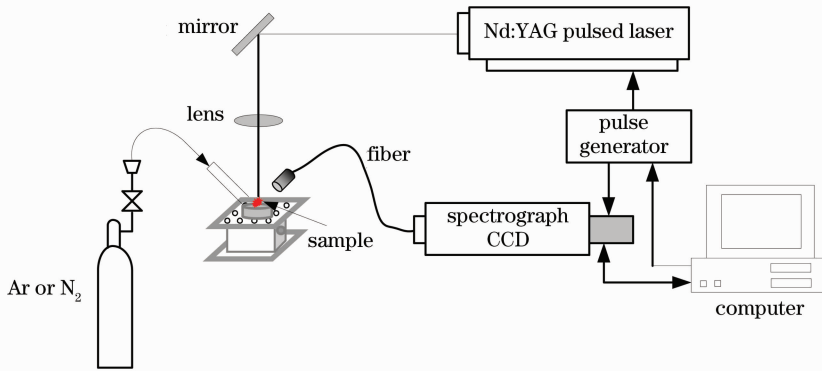


图 2 LIBS 实验系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of LIBS experiment system

实验分别在大气环境以及氩气,氮气吹扫条件下进行的。实验时,调节高纯气体流量为 15 L/min,并以一定角度对烧蚀点进行连续吹扫,建立相应气体环境。同时,以获得较高信噪比的等离子体发射光谱信号为原则,激光能量设置为 70 mJ,设定延迟时间为 1600 ns,积分时间为光谱仪默认的最小值 2 ms,透镜焦点位置位于样品表面以下 3 mm。样品由压片机压制成药片状,放置于实验平台样品池上。平台以一定转速旋转,避免连续两次激光脉冲打在样品同一位置上。为了减小激光能量脉动以及样品不均匀性对测量的影响,每 50 次脉冲信号进行平均,获得一组光谱数据,每种激发环境氛围的每个样品进行 4 次重复实验。

3 实验结果分析

3.1 碳元素原子发射光谱的激发机制

碳元素作为一种非金属元素,激发电位较高,根

Nd:YAG 固体脉冲激光器,工作波长为 532 nm,脉宽为 6 ns,单脉冲能量最大为 100 mJ。输出激光束由 532 nm 激光反射镜反射,并由焦距为 100 mm 的透镜聚焦后垂直入射到样品表面,样品被激发后,等离子体发射光由准直透镜聚焦,经光纤传输到光纤光谱仪。光纤光谱仪由 8 个探测通道组成,波长覆盖 175~1075 nm 范围,分辨率为 0.05~0.13 nm。光纤光谱仪内置了 2048 pixel 线阵电荷耦合器件(CCD)作为探测器件,由光谱仪和 CCD 探测器对等离子体发射光分别进行分光 and 光电转换。

据跃迁能级的大小,常用的谱线波长分别为 193.09 nm 和 247.856 nm,相关的原子发射光谱信息可从美国国家标准技术研究所(NIST)的原子光谱标准与技术数据库^[18]中查得,如表 1 所示。实验分析了不同激发环境氛围下,碳元素不同形态样品上述两条碳元素常见的原子发射谱线强度的对比,如图 3 所示。

由图 3 看出,不同激发环境氛围下,碳元素不同形态样品的原子发射光谱的谱线强度变化规律一致,均是在氩气中最大,在大气中次之,在氮气中最小。氩气作为惰性气体,化学特性不比大气和氮气活泼,但两条特征谱线在氩气气氛下的强度却是最大。这主要是因为高能电子碰撞碳原子和粒子促使了碳等离子体的激发^[19,20]。缓冲气体在强激光场的作用下发生电离,产生气态等离子体。由于逆韧致辐射的原因,其自由电子吸收激光能量获得较大

表 1 碳元素的原子发射光谱谱线参数

Table 1 Parameters of atomic carbon emission spectral lines

Carbon atomic emission	λ /nm	$A_{ki}/(10^8 \text{ s}^{-1})$	E_i/eV	E_k/eV
C I	193.0905	3.51	1.263725	7.684766
C I	247.856	0.34	2.684011	7.684766

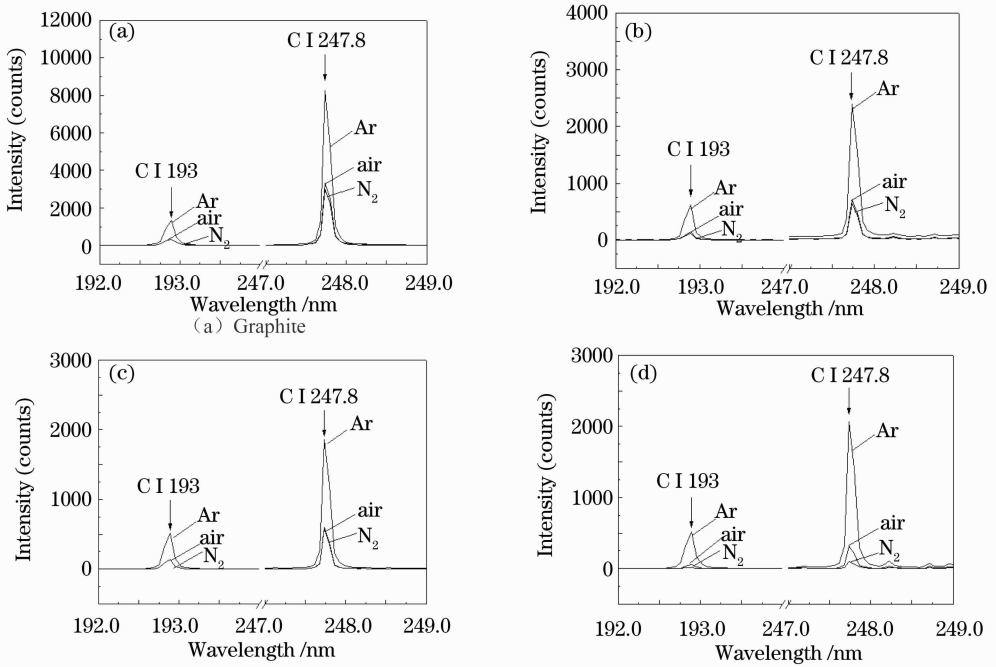


图 3 原子谱线 C I 193.09 nm 和 C I 247.856 nm 所在波段。(a) 石墨;(b) 碳酸钙;(c) 对氨基苯磺酸;(d) 煤
Fig. 3 Comparison of neutral atomic spectral line intensity (C I 193.09 nm and C I 247.856 nm) for the samples with different structure. (a) Graphite; (b) CaCO₃; (c) NH₂C₆H₄SO₃H; (d) coal

动能,会发生碰撞^[21],如: $e + C \rightarrow C^* + e$, $C^* \rightarrow C + h\nu$; $e + C^* \rightarrow C^{+*} + 2e$, $C^{+*} \rightarrow C^+ + h\nu$ 。

高能电子与 C 原子和 C⁺ 离子碰撞而使它们激发和电离,导致碳元素谱线强度的增强。以本身不含氮元素的样品石墨和 CaCO₃ 为例,得到两种样品分

别在氩气和氮气环境中的光谱图,如图 4 所示。从中可以看出,样品本身不含氩和氮元素,也能探测到其原子发射光谱,且 Ar I 谱线强度比 N I 大,表明氩气原子比氮气原子更容易被电离而产生更多自由电子,从而导致氩气对 C 原子谱线增强效果更明显。

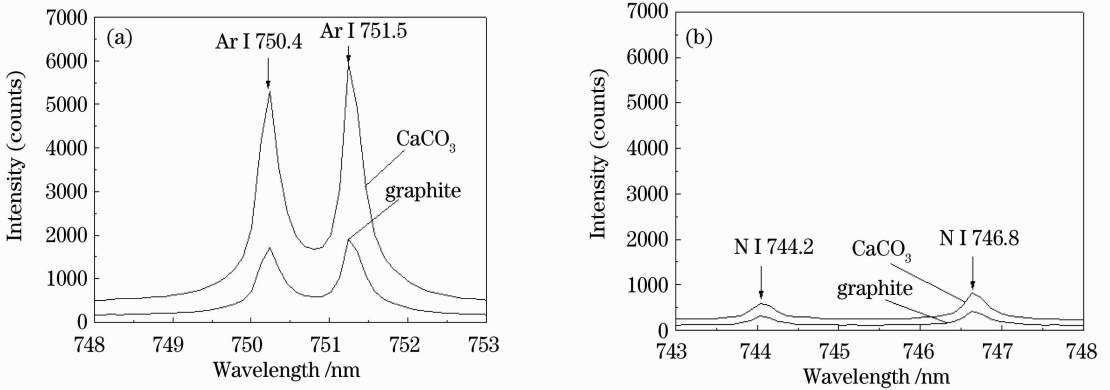


图 4 石墨和 CaCO₃ 分别在(a) 氩气(748~753 nm)和(b) 氮气(743~748 nm)中的光谱图
Fig. 4 LIBS spectrum for graphite and CaCO₃ in (a) Ar (748~753 nm) and (b) N₂ (743~748 nm)

3.2 碳元素分子光谱的激发机制

当激光与含有不同形态碳元素样品相互作用后形成的等离子体发射光谱中,原子发射光谱形成的同时经常会伴随着分子谱带的形成。常见的分子光谱有 C₂ 和 CN,其相关信息如表 2 所示^[22]。

对比表 1 和表 2 可以看出,分子光谱 C₂ 和 CN

的激发能级分别为 2.4 eV 和 3.2 eV,其激发能级均比碳原子发射谱线 C I 193.09 nm, C I 247.856 nm 要小,因此若样品中含有 C—C, C=C, C—N 等双原子结构,分子光谱则较易形成。图 5 为不同激发环境氛围下,不同形态碳元素样品常见分子光谱 C₂ 所在波段(510~517 nm)的光谱图。

表 2 分子光谱的谱线信息

Table 2 Parameters of molecular emission spectral lines

Molecular species	Vibrational band	Wavelength /nm	Excitation energy /eV	Electronic transition
C ₂ swan system	(0-0)	516.52	2.4	$d^{3+} \Pi_g \rightarrow a^3 \Pi_p$
CN violet system	(0-0)	388.34	3.2	$B^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+$
	(1-1)	387.14		
	(2-2)	386.19		

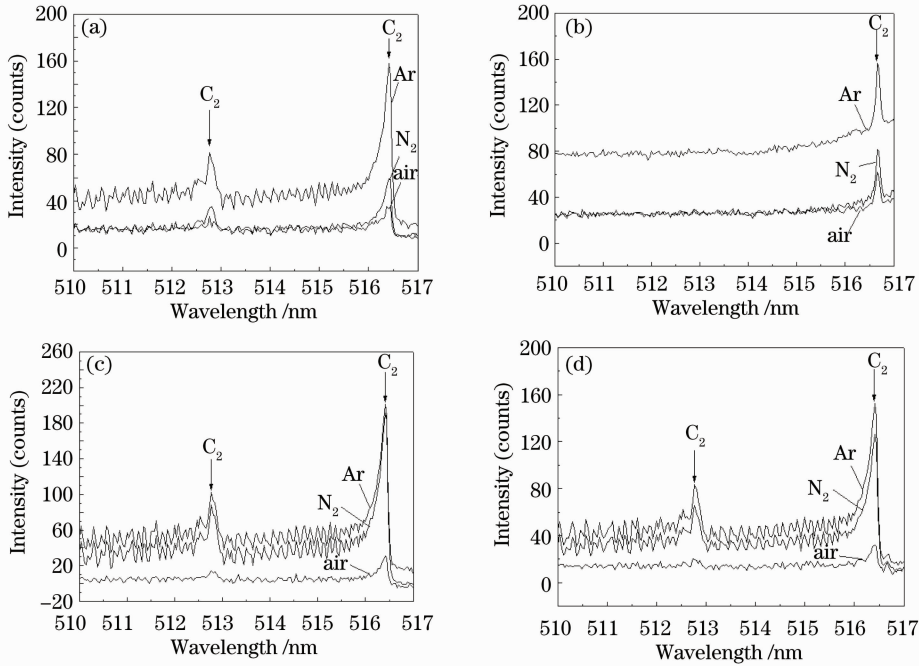


图 5 分子光谱 C₂516.52 nm 所在波段的光谱图(510~517 nm)。(a)石墨;(b)碳酸钙;(c)对氨基苯磺酸;(d)煤
Fig. 5 C₂ molecular spectrum containing 516.52 nm of four samples in the range of 510~517 nm. (a) Graphite;

(b)CaCO₃; (c) NH₂C₆H₄SO₃H; (d) coal

从图 5 可以看出,不同激发环境氛围下,不同形态碳元素样品均能探测到分子光谱 C₂。虽然 CaCO₃ 中不含有 C—C 及 C=C 等结构,但是其同样能探测到分子光谱 C₂,这主要是因为 CaCO₃ 是一种极易电离的物质,样品被激发后形成的 C 离子迅速相互结合产生 C₂ 分子光谱。另外,各样品分子光谱谱线强度的变化均是在氩气中最大,氮气中次之,大气中最小。但是不同形态样品在不同激发环境氛围下谱线强度的差别不同。在氮气环境中,无机形态样品石墨和碳酸钙的分子光谱 C₂ 的谱线强度与大气中的较接近,而苯磺酸和煤则与氩气较接近。这主要是因为分子光谱 C₂ 会与 N₂ 分子会发生可逆反应生成 CN 分子,即^[23,24]



该反应会导致 C₂ 分子数的相对减少,光谱强度也随之减弱。氩气中不含 N₂ 分子,正向反应无法进行,结合前文所述的电子碰撞激发机制中氩气的

增强作用,分子光谱 C₂ 在氩气中最强。由图 1 可知,苯磺酸和煤中均含有 C—N 结构,受激发时产生一定浓度的 CN,抑制 C₂ 和 N₂ 分子合成,使 C₂ 仍然能保持较高浓度。而石墨和 CaCO₃ 不含有这样的结构,促进了正向反应过程,导致 C₂ 浓度较小,其光谱强度较弱。

图 6 为不同激发环境氛围下,不同形态碳元素样品分子光谱 CN 所在波段(380~390 nm)的光谱图。由此看出,不同激发环境氛围下分子光谱 CN 的变化规律与分子光谱 C₂ 的变化规律存在较大区别。总的来说,CN 分子光谱的强度在氮气中最强,在大气中次之,在氩气中最弱。对于本身不含有氮元素的样品,石墨和 CaCO₃,则在氩气环境中均探测不到分子光谱 CN。因此这两个样品在大气和氮气环境中探测到的 CN 分子谱带均来源于(1)式的反应的结果。高纯氮气中 N₂ 的浓度(体积分数为 99.5%)比大气中 N₂ 的浓度(体积分数为 78%)高,相同条件下

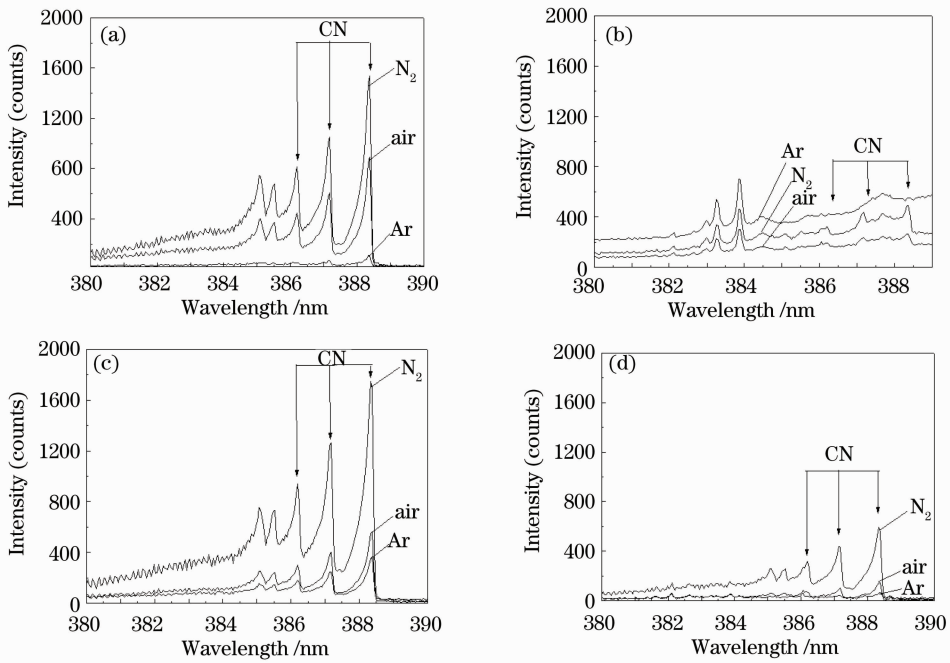


图6 分子谱线 CN 388.3 nm 所在波段光谱图(380~390 nm)。(a)石墨;(b)碳酸钙;(c)对氨基苯磺酸;(d)煤
Fig. 6 CN molecular spectrum containing 388.3 nm of four samples in the range of 380~390 nm. (a) Graphite;

(b) CaCO_3 ; (c) $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$; (d) coal

样品中的 C_2 分子在氮气中正向化合反应更强烈,产生更多 CN 分子,因而 CN 谱线强度更高。

对于苯磺酸和煤样品,在不同激发环境氛围下均能探测到分子光谱 CN,这主要是因为其样品本身含有 C-N 结构。同时含有 C-C 和 C=C 结构,因此在大气和氮气中探测到的 CN 分子谱带不仅来源于样品中固有的 C-N 结构的激发,还来源于分子光谱 C_2 与周围环境中 N_2 相互反应的结果。

4 结 论

为了进一步揭示碳元素形态的差异对激光诱导碳元素等离子体光谱特性的影响,选用碳元素不同存在形态的样品(石墨、碳酸钙、无水对氨基苯磺酸和煤)进行激光诱导不同形态碳元素等离子体光谱特性研究。分析了不同激发环境(大气、氮气和氩气)中,不同形态碳元素的原子发射光谱和分子发射光谱的激发机制。研究结果表明,惰性气体一定程度上能够增强原子发射光谱 C I 和分子发射光谱 C_2 的谱线强度。在不同激发环境氛围下,不同形态碳元素的原子发射光谱 C I 均在氩气中最强,在空气中次之,在氮气中最弱。而由于 C_2 , N_2 及 CN 之间存在可逆反应,所以激发环境氛围中 N_2 的存在及物质成分是否含有 C-C, C=C 或 CN 自由基共同决定了 C_2 和 CN 分子光谱的强度。

参 考 文 献

- 1 A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications [M]. New York: Cambridge University Press, 2006
- 2 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性质[J]. *光学学报*, 2011, **31**(1): 0130002
- 3 P. M. Lemieux, J. V. Ryan, N. B. French *et al.*. Results of the September 1997 DOE/EPA demonstration of multimetal continuous emission monitoring technologies [J]. *Waste Management*, 1998, **18**(6-8): 385~391
- 4 Xie Chengli, Lu Jidong, Li Pengyan *et al.*. Quantitative analysis of ash component in coal by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *J. Engng. Thermophys.*, 2009, **30**(2): 329~332
谢承利, 陆继东, 李鹏艳等. 激光诱导击穿光谱法分析燃煤的灰成分[J]. *工程热物理学报*, 2009, **30**(2): 329~332
- 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. 土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿谱[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 577~581
- 6 Song Dongting, Qi Hongxing, Shu Rong. Quantitative analysis of heavy metal in soil by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Sci. Technol. & Engng.*, 2008, **8**(15): 4070~4077
宋冬婷, 齐洪兴, 舒嵘. 基于激光诱导分解光谱的土壤重金属监测定量分析方法研究[J]. *科学技术与工程*, 2008, **8**(15): 4070~4077
- 7 L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis *et al.*. Pigment identification in paintings employing laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(3): 905~913
- 8 Xianglei Mao, Wing-Tat Chan, Manuel Caetano *et al.*. Preferential vaporization and plasma shielding during nano-second

- laser ablation[J]. *Applied Surface Science*, 1996, **96-98**(2): 126~130
- 9 V. Margetic, A. Pakulev, A. Stockhaus *et al.*. A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, **55**(11): 1771~1785
- 10 A. C. David, H. E. Michael, D. B. David *et al.*. Measuring total soil carbon with laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *J. Environ. Qual.*, 2001, **30**(6): 2202~2206
- 11 F. Capitelli, F. Colao, M. R. Provenzano *et al.*. Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Geoderma*, 2002, **106**(1): 45~62
- 12 S. E. Aaron, A. C. David, D. Donald *et al.*. Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**(9): 1175~1181
- 13 Xie Chengli, Lu Jidong, Li Jie *et al.*. Study on the property of laser-induced plasma of pulverized coal [J]. *J. Engng. Thermophys.*, 2007, **28**(S2): 133~136
 谢承利, 陆继东, 李捷等. 激光诱导煤粉等离子体的特性研究[J]. *工程热物理学报*, 2007, **28**(S2): 133~136
- 14 Yao Shunchun, Lu Jidong, Lu Zhimin *et al.*. Influence of sample morphology on laser ablation properties of coal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 1126~1130
 姚顺春, 陆继东, 卢志民等. 样品形态对燃煤的激光烧蚀特性影响分析[J]. *光学学报*, 2009, **29**(4): 1126~1130
- 15 Xie Kechang. Coal Structure and its Reactivity[M]. Beijing: Science Press, 2002
 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002
- 16 Wang Fuyuan, Wu Zhengyan. The Manual of the Using of Coal Fly ash[M]. Beijing: China Electric Power Press, 1997
 王福元, 吴正严. 粉煤灰利用手册[M]. 北京: 中国电力出版社, 1997
- 17 Dong Meirong, Lu Jidong, Chen Kai *et al.*. Properties of laser-induced breakdown spectroscopy of element speciation analysis of carbon [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(2): 270~274
 董美蓉, 陆继东, 陈凯等. 碳元素形态的激光诱导击穿光谱特性[J]. *强激光与粒子束*, 2010, **22**(2): 270~274
- 18 NIST Atomic Spectra Database Lines Form, http://www.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- 19 J. A. Aguilera, C. Aragon. A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasma obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure[J]. *Appl. Phys. A*, 1999, **69**: S475~S478
- 20 K. J. Grant, G. L. Paul. Electron temperature and density profiles of excimer laser-induced plasmas[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1990, **44**(8): 1349~1354
- 21 W. Sdorra, K. Niemax. Basic investigations for microanalysis: III. application of different buffer gases for laser-produced sample plasmas[J]. *Mikrochim. Acta*, 1992, **107**(3-6): 319~327
- 22 S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, A. Bendib *et al.*. CN emission spectroscopy study of carbon plasma in nitrogen environment [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, **60**(7-8): 955~959
- 23 C. Vivien, J. Hermann, A. Perrone *et al.*. A study of molecule formation during laser ablation of graphite in low-pressure nitrogen [J]. *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 1998, **31**(10): 1263~1272
- 24 L. St-Onge, R. Sing, S. Bechard. Carbon emissions following 1.064 μm laser ablation of graphite and organic samples in ambient air[J]. *Appl. Phys. A*, 1999, **69**(s1): S913~S916

栏目编辑:李文誌