

影响激光诱导等离子体稳定性的因素研究

王 琦¹ 陈兴龙² 王静鸽² 付洪波² 宋 乐¹ 吴跃进¹ 董凤忠^{2*}

(¹ 中国科学院合肥物质科学研究院技术生物与农业工程研究所, 安徽 合肥 230031)
² 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要 采用 1064 nm 的激光对炉渣样品进行烧蚀, 分析了影响炉渣中信号稳定性的一些因素。激光能量在小范围波动($\pm 2\%$)对信号的稳定性影响很小, 参考激光能量和光谱信号强度无明显关系。当激光频率降低至 4 Hz 以下时, 信号的相对标准偏差下降至 10% 左右。当激光聚焦位置位于样品表面下 3 mm 时信号强度和稳定性最优。熔渣样品信号的稳定性高于粉渣样品, 不同渣系的炉渣的稳定性也不相同。对于原子线, 不同点烧蚀的稳定性远远优于单点烧蚀稳定性, 而对于离子谱线, 两种不同的烧蚀稳定性差别不大。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 信号稳定性; 相对标准偏差; 激光频率

中图分类号 O657.38 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0630002

Research on Factors Affecting the Stability of Laser-Induced Plasmas

Wang Qi¹ Chen Xinglong² Wang Jingge² Fu Hongbo² Song Le¹

Wu Yuejin¹ Dong Fengzhong²

¹ Institute of Technical Biology and Agriculture Engineering, Hefei Institutes of Physical Science,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

² Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

Abstract The slag sample is ablated by laser with the wavelength of 1064 nm. Some factors which influence the stability of signal are analyzed. The fluctuation of energy within $\pm 2\%$ has an unapparent influence on the stability of signal. The energy of reference laser has an unclear relationship with the intensity of signal spectrum. When the laser frequency is reduced to 4 Hz, the relative standard deviation of signal falls to about 10%. It is found that the intensity and stability of signal are the best when laser focus position is 3 mm below the surface of sample. It is demonstrated that the signals of smelt slag samples have better stabilities than thoes of grinded slag samples and different kinds of slags also have different signal stabilities. It is shown that the stability of signal from different ablated spots is better than that of the signal from the same ablated spot for atom lines, but there is no obvious distinction for ion lines.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; stability of signal; relative standard deviation; laser frequency

OCIS codes 300.6365; 300.6210; 300.2140

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是将激光能量聚焦于样品表面, 激光与样品相互作用, 产生等离子体并发射光谱, 通过检测发射光谱对样品进行定性和定

量分析的一种光谱技术。LIBS具有高灵敏度、同时定量分析多种元素、不需要预处理样品和可实现实时在线分析等优点。经过几十年的发展, LIBS已被广泛应用到工业^[1-6]、农业^[7-8]、空间开发^[9]、水土

收稿日期: 2014-01-08; 收到修改稿日期: 2014-02-13

基金项目: 国家自然科学基金(11075184)、中国科学院合肥物质科学研究院院长基金(YZJJ201321)、中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA08040107)

作者简介: 王 琦(1983—), 博士, 助理研究员, 主要从事激光诱导击穿光谱方面的研究。E-mail: wangqi1983@126.com

* 通信联系人。E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn

污染检测^[10-16]等领域。

虽然 LIBS 具有很多的优点,但是也受很多因素的影响^[17-19],如激光能量的稳定性、激光的聚焦位置等,严重影响 LIBS 信号的稳定性,也是 LIBS 遇到的主要问题之一。所以需要研究影响信号稳定性的各种因素,从而提高信号的稳定性。本文以炉渣为实验样品,研究了激光能量波动、激光频率、透镜的聚焦位置、样品性质(不同的渣系)以及单点烧蚀和多点烧蚀对信号稳定性的影响。

2 实验系统

实验系统原理框图如图 1 所示。LIBS 实验系统主要包括 Big Sky 公司的调 Q Nd:YAG 激光器和安道尔公司生产的中阶梯光栅光谱仪(ME5000)。Nd:YAG 激光器的工作波长是 1064 nm,单脉冲能量为 50 mJ 可调,脉冲半峰全宽(FWHM)为 6.4 ns,工作频率为 0.1~20 Hz 可调。光谱仪的分辨率是 $\Delta\rho=5000$,光谱响应范围是 220~900 nm,光谱仪安装了增强型电荷耦合器件(ICCD)探测器(istar, DH734),像素为 1024 pixel×1024 pixel。样品放置在可旋转的工作平台上,可以进行单点和多点烧蚀的光谱检测。激光束经过焦距为 40 mm 的石英透镜汇聚于炉渣样品表面,产生的等离子体发射光谱通过光纤传输至光谱仪进行光谱分光 and 探测,最后通过光谱软件进行分析。

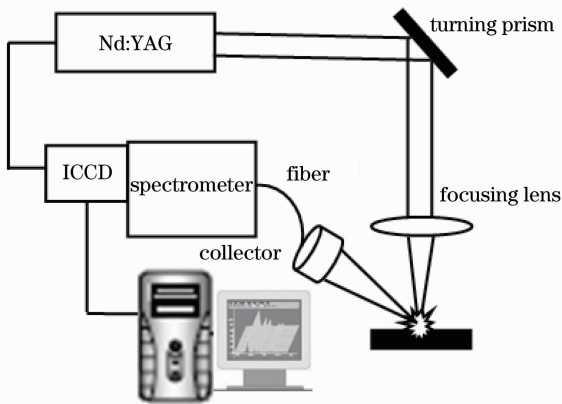


图 1 LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic of LIBS experimental system

实验中使用两种炉渣样品:1)通过对固体炉渣进行粉碎、研磨、压制成饼的粉渣样品(本文如无特殊说明采用何种炉渣,指的就是粉渣样品,各种渣系的炉渣制作条件是完全相同的);2)将处于融化状态下的炉渣倒入模型冷却,压制成饼的熔渣样品。

3 不同因素对信号稳定性的影响

3.1 激光能量波动

通过一分光镜(分光比大约为 82.6:17.4)将激光分成两束,一束与样品相互作用产生等离子体,另一束作为参考光,通过能量计测量其能量。通过测量参考光的能量变化和光谱信号变化来反映激光能量的波动对信号的影响。实验采用激光能量为 50 mJ,重复频率为 1 Hz,采集门宽为 10 μ s,采集延时为 1 μ s,光谱无累加。采集 50 幅光谱图,通过原子(CaI;422.67 nm)和离子(CaII;396.84 nm)的谱线强度来研究激光能量波动对 LIBS 信号稳定性的影响。实验中使用的激光器能量波动为 $\pm 2\%$ 。参考光的能量与相应激发光产生的光谱信号的关系如图 2 所示。激光能量的波动和光谱信号强度的波动没有很明显的关系,即相对于其他影响因素,激光能量在小范围内的波动对等离子体的产生及其信号变化的影响不大,激光能量引起信号的波动完全淹没到其他因素影响之中。激光能量波动对信号强度的影响并不明显,这一结论与文献[18]中的结果相似。

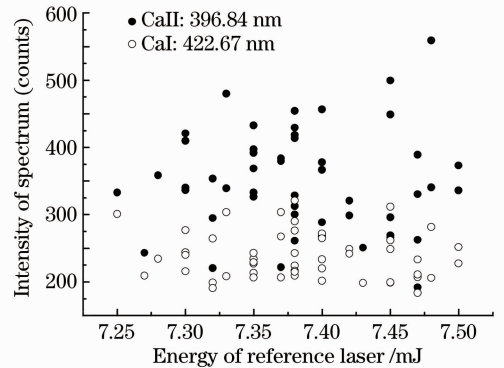


图 2 光谱信号强度与参考光能量的关系

Fig. 2 Relationship of intensity of spectrum and energy of reference laser

3.2 激光频率

激光频率不仅影响信号的采集时间和信号强度,而且也影响信号稳定性。实验采用激光能量为 50 mJ,采集门宽为 10 μ s,采集延时为 1 μ s,光谱无累加,设定激光频率变化范围为 0.5~20 Hz,对于每个激光频率,连续采集 50 幅光谱,然后计算 50 幅 CaI;428.96 nm 的相对标准偏差(RSD),每个激光频率测量三次,测量结果如图 3(a)所示,对三次测量取平均,结果如图 3(b)所示,其中横坐标是激光频率,纵坐标是信号的 RSD。由图 3 可见,激光频率严重影响光谱信号的稳定性。当激光频率大于 4 Hz 时,三次测量的 RSD 都在 18% 以上,有的甚至

高达 30% 以上；当激光频率小于 4 Hz 时，信号的 RSD 下降到了 10% 左右。其主要原因是激光与样品相互作用产生等离子体的同时还会在样品表面产生微小的尘埃颗粒。对于高频激光烧蚀样品，由于

尘埃颗粒还没有完全散去，阻碍了第二束激光与样品的相互作用，甚至尘埃颗粒会与第二束激光相互作用，产生等离子体，这大大影响了信号的稳定性。

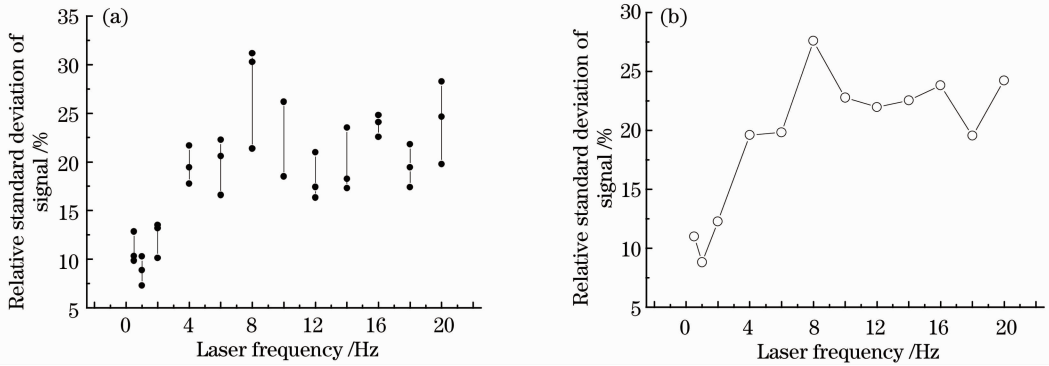


图 3 光谱信号强度的 RSD 随激光频率的变化。(a) 三次测量；(b) 三次测量平均

Fig. 3 RSD of spectra changing with laser frequency. (a) Three measurements; (b) average of the three measurements

3.3 激光到样品表面的距离

将透镜焦平面与样品表面重合时，透镜焦平面位置(LFPP)设为零点，在样品以内为负，在样品表面以上为正。实验采用激光能量为 50 mJ，激光频率为 1 Hz，采集门宽为 10 μ s，采集延时为 1 μ s，光谱累加 10 次，采用 CaI:422.67 nm 和 CaII:396.83 nm 作为分析谱线，实验结果如图 4 所示。原子与一价离子的谱峰强度随 LFPP 的增加均表现为 M 型。原子线 (CaI:422.67 nm) 在 ± 3 mm 处出现两个峰值，在 0 左右出现谷值，-3 mm 处信号强度大于 +3 mm

处。离子线 (CaII:396.83 nm) 分别在 -2 mm 和 +1 mm 处出现峰值，在 0 左右出现谷值，-2 mm 处信号强度比 +1 mm 处的略大。激光诱导样品产生等离子体发射光谱的信号强度，与激光的能量密度和聚焦光斑大小有关，当聚焦位置在样品表面以上时，虽然减少了烧蚀样品的激光能量，但是在能量密度和聚焦光斑大小匹配的情况下，仍会出现光谱信号的峰值，只是峰值强度大小弱于激光聚焦位置在样品表面以下时的值。

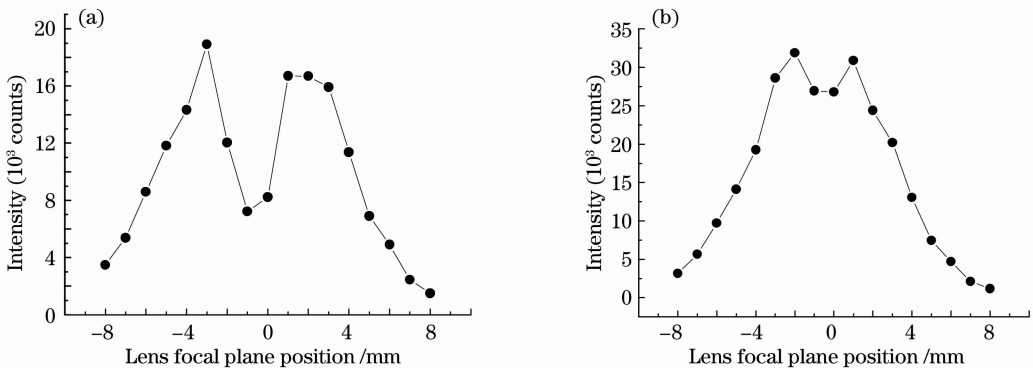


图 4 原子线和离子线的信号强度随 LFPP 的变化。(a) CaI:422.67 nm; (b) CaII:396.83 nm

Fig. 4 Intensities of the ion line and atom line versus lens focal plane position. (a) CaI:422.67 nm; (b) CaII:396.83 nm

激光的聚焦位置不仅对信号强度有很大的影响，同时对光谱信号的稳定性也有很大的影响。当聚焦透镜焦距为 40 mm，每个聚焦位置采集光谱 50 次 (无累加)，计算 50 次光谱的原子谱线和离子谱线的 RSD 随 LFPP 的变化，计算结果如图 5 所示。无论是原子谱线 (CaI:422.67 nm) 还是离子谱线 (CaII:396.83 nm)，信号强度的 RSD 随 LFPP 的变

化具有相同的变化趋势，从 -8 mm 增加到 -3 mm 左右光谱信号强度的 RSD 都保持在 8% 以下；之后随着 LFPP 的继续增加，信号的 RSD 迅速增加，在 1 mm 左右信号 RSD 达到了最大值，对于 CaI:422.67 nm 的 RSD 是 22%，对于 CaII:396.83 nm 是 24%；随着 LFPP 不断增加，RSD 开始下降，并最终降至 8% 以下。这可能是由于当 LFPP 在 -8 ~ -3 mm 时，

激光聚焦光斑的能量密度不足以击穿空气,所以不存在击穿空气的影响。当 LFPP 为 1 mm 时,稳定性最差,主要是由于激光的聚焦点在样品表面上方,不但能击穿空气而且可能击穿上个激光脉冲产生的扩散在空气中的样品颗粒,这减小了烧蚀样品的激光能量,导致信号的稳定性变差;当聚焦位置处于样品表面附近时,光斑能量密度大和面积小,若样品表面

条件(例如平整度、均匀度等)有所差异,信号的波动较大,信号稳定性变差。当 LFPP 很大或者很小的时候,激光烧蚀样品的光斑相对较大,这就可以减少样品的不均匀、平整度等因素对信号稳定性的影响。信号稳定性随 LFPP 的变化对选择合适的聚焦位置提供了另外一种依据。

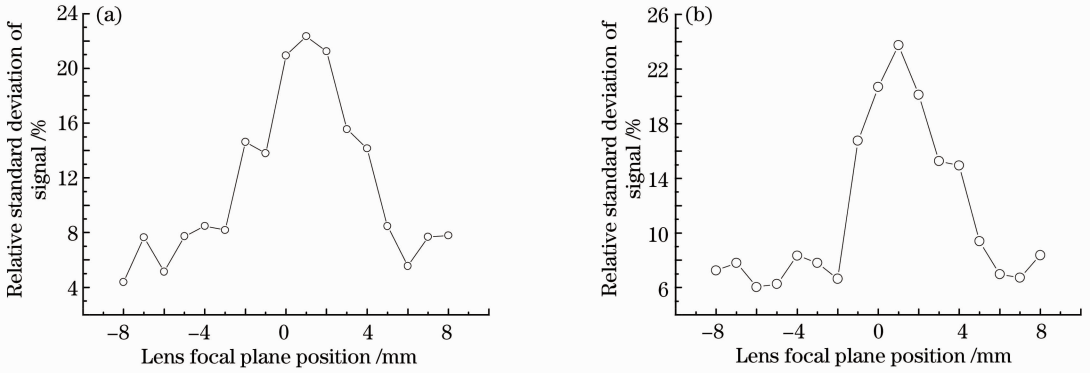


图 5 原子谱线和离子谱线的信号的 RSD 随 LFPP 的变化。(a) CaI;422.67 nm; (b) CaII;396.83 nm
Fig. 5 RSDs of the ion line and atom line versus LFPP. (a) CaI;422.67 nm; (b) CaII;396.83 nm

3.4 样品特性

采用相同渣系的炉渣样品,组成炉渣的成分及其含量基本相同,但由于制作方式不同(粉渣样品和熔渣样品),可能影响光谱信号的稳定性。实验采用激光能量为 50 mJ,激光频率为 1 Hz,采集门宽为 10 μs,采集延时为 1 μs,光谱无累加,选用精炼渣和转炉渣来研究两种制作方式对光谱信号稳定性的影响,重复 5 次测量,每次测量采集 50 幅光谱图,以 CaI;428.96 nm 作为分析线,测量结果如图 6 所示。通过对比可以发现,熔渣样品的信号稳定性远优于

粉渣样品。熔渣样品信号的 RSD 都低于 8.5%,而粉渣样品信号的 RSD 都高于 10%。这种现象在转炉渣上的表现更加明显,熔渣样品信号的 RSD 都低于 8%,但是粉渣样品的 RSD 都高于 14%,甚至高达 28%。这主要是由于采用不同方式生产的样品的疏散程度不同,粉渣样品的疏散程度高,当激光与粉渣样品相互作用时会产生很多的样品尘埃颗粒,在一定程度上阻碍激光能量和激光的相互作用,且熔渣样品成分的均匀程度高于研磨压饼炉渣。

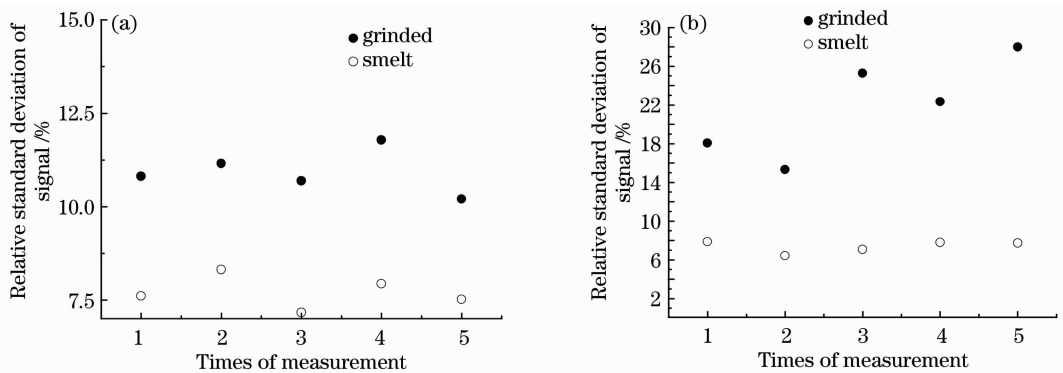


图 6 粉渣样品和熔渣样品的相对标准偏差对比。(a)精炼渣; (b)转炉渣

Fig. 6 Comparison of RSDs of grinded slag sample and smelt slag sample. (a) Refining slag; (b) converter slag

相同制作方式,不同渣系炉渣信号的稳定性也有差别。采用研磨压饼的精炼渣、转炉渣和高炉渣信号进行对比,测量结果如图 7 所示。精炼渣和高炉渣的信号稳定性相差不大,而且信号稳定性最好。

重复进行 5 次测量,每次测量采集 50 幅光谱图,计算得到的 RSD 为 10% 左右,但是对于转炉渣光谱信号的 RSD 都高于 15%,有的甚至高达 28%,这可能是由于不同渣系的基体不同造成的。

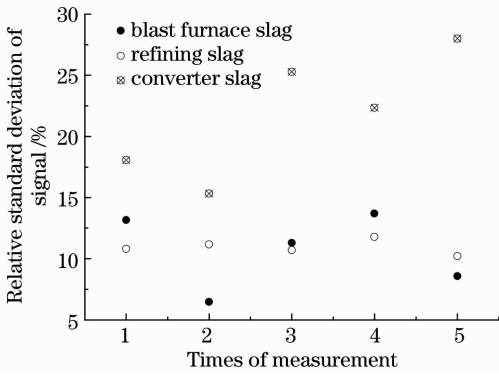


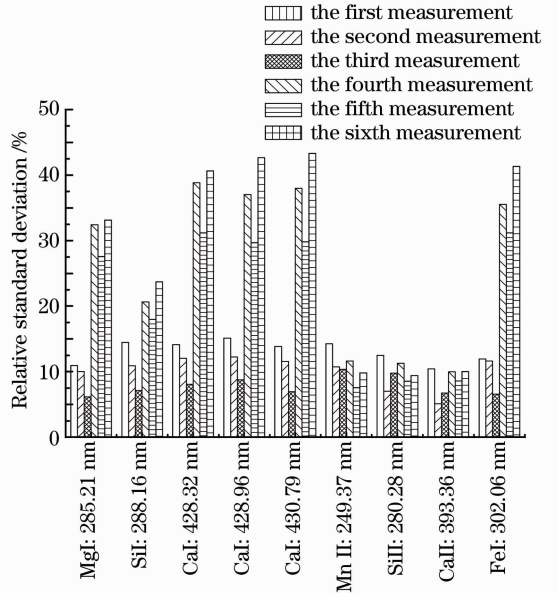
图7 高炉渣、精炼渣和转炉渣的相对标准偏差

Fig. 7 RSDs of blast furnace slag, refining slag and converter slag

3.5 单点烧蚀和不同点烧蚀

单点烧蚀是激光对样品的同一点进行烧蚀,不同点烧蚀是通过移动样品台,使连续的多个激光脉冲打在样品表面的不同位置上。图8是单点烧蚀和不同点烧蚀的对比,实验采用激光能量为50 mJ,激光频率为1 Hz,设定采集延时为1 μ s,采集门宽为15 μ s,单点烧蚀和不同点烧蚀共进行三次测量,每次测量采集50幅光谱图,每幅图累加10次,其中第一次、第二次和第三次测量是不同点烧蚀,第四次、第五次和第六次测量是单点烧蚀。采用不同的6条原子线和3条离子线进行分析。通过对不同的原子线分析发现,不同点烧蚀的光谱稳定性远远高于单点烧蚀的稳定性,对于单点烧蚀,信号的RSD都在16%以上,有些谱线的RSD超过40%达到45%。但是对于不同点烧蚀所有光谱的RSD都低于15%,有些谱线的RSD低于7%;而离子谱线呈现出不同的情况,对于离子线Mn II:249.37 nm、Si II:280.28 nm和Ca II:393.36 nm,采用单点烧蚀和不同点烧蚀信号的稳定性差别并不是很大,甚至采用单点烧蚀的信号稳定性还高于不同点烧蚀的稳定性。对于原子线的稳定性,这可能是由于对单一点进行烧蚀,随着烧蚀次数的增加,在样品表面会形成一个“小坑”,这就类似于在样品表面上放置一个预制的小孔。这种“小坑”会对等离子体光谱产生影响,激光烧蚀样品产生的等离子体的横向扩散收到了很大的限制,能够在样品表面附件有限的空间内利用逆韧致辐射来有效地吸收后续的激光能量,从而提高了信号的强度^[20];同时由于“小坑”对等离子体的限制作用,会使样品中等离子体的电离程度增加,而高电子密度对激光也有屏蔽作用,导致激光到达样品表面的能量减少,信号强度减少。“小坑”对光谱信号的影响是很复杂的,而且还和“小

坑”直径大小以及深度有关;多点烧蚀能够减弱样品不均匀造成的影响,所以单点烧蚀的原子信号稳定性很差。目前发现并验证了“小坑”对离子线没有明显的影响,但还没有很好的解释,下一步要设计更多的实验去解释这种现象。

图8 单点烧蚀和多点烧蚀信号相对标准偏差对比
Fig. 8 Comparison of RSDs of single ablated spot and multiple ablated spots

4 结 论

分析了影响激光诱导炉渣等离子体发射光谱稳定性的因素,采用能量为50 mJ,能量波动为 $\pm 2\%$ 的激光器,未发现参考激光的能量和信号强度有明显的关系;研究了激光频率和信号稳定的关系,当激光频率高于4 Hz时,RSD高于18%,当激光频率小于4 Hz时,RSD下降至10%左右;激光聚焦位置位于样品表面下3 mm处时为最优位置;对于不同炉渣样品,熔渣样品的稳定要远远高于粉渣样品;不同渣系的信号稳定性差别也很大,通过实验发现,精炼渣和高炉渣的稳定性最好,转炉渣的稳定性最差;不同点烧蚀的原子谱线的稳定性远远高于单点烧蚀的稳定性,但是两种方式产生的离子线的稳定性差别不大。

参 考 文 献

- 1 G Hubmer, R Kitaberger, K Morwald. Application of LIBS to the in-line process control of liquid high-alloy steel under pressure [J]. Ana Bioanal Chem, 2006, 385(2): 219-224.
- 2 J Gruber, J Heitz, N Arnold, et al.. In situ analysis of metal melts in metallurgic vacuum devices by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Appl Spectrosc, 2004, 58(4): 457-462.

- 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 J Gruber, J Heitz, H Strasser, *et al.*. Rapid *in-situ* analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(6): 685–693.
- 5 Chen Xinglong, Dong Fengzhong, Wang Qi. Quantitative analysis of slag by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(12): 3289–3293.
陈兴龙, 董凤忠, 王 琦. 自由定标激光诱导击穿光谱技术在炉渣成分定量分析中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(12): 3289–3293.
- 6 P L Garcia, J M Vadillo, J J Laserna. Real-time monitoring of high-temperature corrosion in stainless steels by open-path laser-induced plasma spectrometry [J]. *Appl Spectrosc*, 2004, 58(11): 1347–1352.
- 7 Edilene C Ferreira, Eveline A Menezes, Wladiana O Matos, *et al.*. Determination of Ca in breakfast cereals by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Food Control*, 2010, 21(10): 1327–1330.
- 8 Lidiane Cristina Nunes, Gilmar Antônia da Silva, Lilian Cristina Trevizan, *et al.*. Simultaneous optimization by neuro-genetic approach for analysis of plant materials by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(6): 565–572.
- 9 L Lanza Nina, C Wiens Roger, M Clegg Samuel, *et al.*. Calibrating the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on mars [J]. *Appl Opt*, 2010, 49(13): C211–C217.
- 10 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of heavy metals in water based on support-vector-machine regression [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0330002.
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 基于支持向量机回归的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(3): 0330002.
- 11 G Arca, A Ciucci, V Pal leschi, *et al.*. Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. *Appl Spectrosc*, 1997, 51(8): 1102–1105.
- 12 L Dudragne, P Adam, J Amouroux. Time-resolved laser induced breakdown spectroscopy: application for qualitative and quantitative detect ion of fluorine, chlorine, sulfur, and carbon in air [J]. *Appl Spectrosc*, 1998, 52(10): 1321–1327.
- 13 Liu Lituo, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Application of correlative analysis with an alterable and scannable window in spectral automatic recognition laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(10): 1030002.
刘立拓, 刘建国, 赵南京, 等. 窗口可变滑动相关分析方法在激光诱导击穿光谱谱线自动识别中的应用[J]. *光学学报*, 2012, 32(10): 1030002.
- 14 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.
- 15 P Fichet, M Tabarant, B Salle, *et al.*. Comparisons between LIBS and ICP/ OES [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 385(2): 338–344.
- 16 Rosalie A Multari, Leeann E Foster, David A Cremers. Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 1996, 50(12): 1483–1499.
- 17 B C Castle, K Talabardon, B W Smith, *et al.*. Variables influencing the precision of laser-induced breakdown spectroscopy measurements [J]. *Appl Spectrosc*, 1997, 52(5): 649–657.
- 18 Jorge E Carranza, Emily Gibb, Ben W Smith, *et al.*. Comparison of nonintensified and intensified CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl Opt*, 2003, 42(30): 6016–6021.
- 19 Hu Zhenhua, Zhang Qiao, Ding Lei, *et al.*. Temperature and electron number density of liquid jet double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy 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.
- 20 J Dowden, P Kapadia, N Postacioglu. An analysis of the laser-plasma interaction in laser keyhole welding [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 1989, 22(6): 741–749.

栏目编辑: 史 敏