

doi: 10.3788/gzxb20154402.0222003

# 高分辨率光纤光谱仪的设计及其在激光 诱导击穿光谱中的应用

简荣华, 吴平辉, 黄文华

(湖州师范学院 理学院 物理系, 浙江 湖州 313000)

**摘 要:**为解决激光诱导击穿光谱系统中光谱检测模块体积大、分辨率低的问题,设计了一种小体积、高分辨率的交叉型 Czerny-Turner 光纤光谱仪. 计算了光学系统的结构参量和光学元件的特征参量. 运用光学设计软件 Zemax 对光学系统进行分析与评价,结果表明该光谱仪在 340~440 nm 光谱范围内分辨率优于 0.1 nm,系统体积约为 200 mm×180 mm×60 mm. 此外,搭建了一套激光诱导击穿光谱实验系统,通过对重金属溶液的分析检测,获得良好的实验结果,整个系统分辨率高、体积小、成本低、结构简单、稳定性好.

**关键词:** 光纤光谱仪; 激光诱导击穿光谱; 光学设计; 光栅; Zemax; 分辨率

中图分类号: TN247

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)02-0222003-5

## Design of High Resolution Fiber-optic Spectrometer and Its Application on Laser-induced Breakdown Spectroscopy System

JIAN Rong-hua, WU Ping-hui, HUANG Wen-hua

(Department of Physics, School of Science, Huzhou University, Huzhou, Zhejiang 313000, China)

**Abstract:** In order to solve the problems of the existing spectrum detection module in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) system, such as low resolution and large size, based on the optical design theory, a small size, and high resolution crossed Czerny-Turner spectrometer was designed. Parameters of the structure and optical elements were calculated. The performance analysis and evaluation of the optical system were carried out by using optical design Zemax software. The results show that the optical system whose effective wavelength range is from 340 nm to 440 nm with resolution better than 0.1 nm, and its size was 200 mm×180 mm×60 mm. In addition, in order to verify performance of the spectrometer, the heavy metal solution was detected with the LIBS system. The experimental results demonstrate that it has various advantages, such as high spectral resolution, small size, low cost, simple structure, and good stability.

**Key words:** Fiber-optic Spectrometer; Laser-induced breakdown spectroscopy; Optical design; Optical gratings; Zemax; Resolution

**OCIS Codes:** 220.0220; 120.6200; 140.3440; 300.6320; 120.1880

## 0 引言

激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是将高能脉冲激光聚焦至待测样品上使其产生等离子体发光光谱而获取样品元素成分信息的一种光谱分析手段<sup>[1-2]</sup>. 相比于传统的物质

元素检测方法, LIBS 技术具有实时快捷、无需样品制备、样品需求量少、同时分析多种元素、适用形态广泛、可远程分析、灵敏度高、无损检测、运行成本低等优点, 因此, 近年来已逐渐被广泛应用于冶金分析、生物医药、考古分析、珠宝鉴别、环境监测等领域<sup>[3-8]</sup>. 目前国外已开发的 LIBS 分析系统主要有美国 Ocean Optics

**基金项目:** 国家自然科学基金(No. 11272120)、浙江省自然科学基金(No. Y6100605)和湖州师范学院校级科研项目(No. 201223)资助

**第一作者:** 简荣华(1982-), 男, 实验师, 硕士, 主要研究方向为光电技术. Email: jianrh@hutc.zj.cn

**通讯作者:** 吴平辉(1983-), 男, 博士, 主要研究方向为光学设计与光电技术. Email: wph1021@163.com

**收稿日期:** 2014-07-02; **录用日期:** 2014-09-02

<http://www.photon.ac.cn>

公司 LIBS2500+、意大利 Marwan Technology 公司 MODI 和澳大利亚 XRF 公司 Spectrolaser Target 等产品。上述仪器采用多个通道光谱仪进行测量,系统复杂,且价格昂贵。国内也有不少学者对 LIBS 开展了一系列研究工作,中国科学院上海技术物理研究所的亓洪兴等利用普通的 CCD 探测器对等离子体光谱进行定量分析,获得较好的实验结果,但是该设备光谱分辨率稍差<sup>[9]</sup>;中山大学的冯为蕾等设计了基于 CCD 的同步光谱测量系统,但其与 LIBS 的实际应用尚有距离<sup>[10]</sup>。随着激光技术和光学检测设备的发展,小型化、便携式 LIBS 仪器的研制是近年来国内外 LIBS 研究的热点之一。其中,如何提高发射光的收集效率和仪器光学系统分辨率是改善检测能力和减小抗干扰能力的关键。由于等离子体产生的发射谱线持续时间短,所采用的光谱测量系统必须能够直接并行获取单脉冲光谱信号。其中,基于 CCD 的光纤光谱仪因为具有实时测量、灵敏度高、噪音和暗电流低等特点而被广泛采用。然而,目前的光纤光谱仪大多波长覆盖范围较广(大于 200 nm),光谱分辨率较差(大于 0.5 nm),很大程度上制约了 LIBS 的应用与推广。本文基于光学设计理论,设计了一款光谱范围为 340 nm~440 nm,分辨率优于 0.1 nm 的交叉型 Czerny-Turner 光谱仪,运用 Zemax 软件对设计结果进行分析与评价,并通过 LIBS 实验测量验证其性能。

## 1 光路结构参量的设计与优化

### 1.1 Czerny-Turner 光路结构

光谱仪是 LIBS 系统的核心元件,其对光谱的分辨能力直接影响了 LIBS 测量系统的性能。目前的小型光纤光谱仪多采用交叉型 Czerny-Turner 光路结构<sup>[11-14]</sup>,其工作原理如图 1。入射光线由狭缝 C 入射,经凹面反射镜 M<sub>1</sub> 准直后投向闪耀光栅 G 上,光栅将复合光分解为单色光后经由凹面反射镜 M<sub>2</sub> 成像于探测器 D 上,进行相应的信号采集与分析。相关物理量如图 1 中所示。

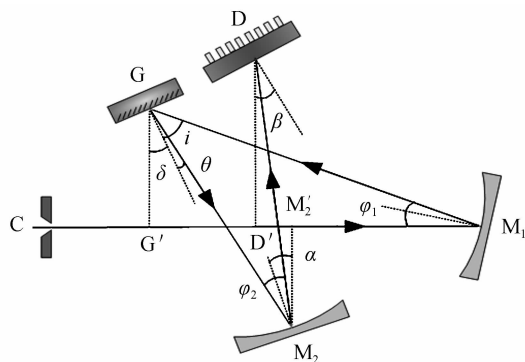


图 1 交叉型 Czerny-Turner 光路结构

Fig. 1 Schematic diagram of crossed Czerny-Turner structure

### 1.2 光路结构参量计算

为了实现系统小型化设计目标,便于与 LIBS 系统集成,根据实际需要确定的光谱仪设计指标为:体积为 200 mm×180 mm×60 mm,光谱测量范围为 340~440 nm,光谱分辨率为 0.1 nm。

闪耀光栅工作在其闪耀波长附近衍射效率最高,为此,需要合理选择闪耀光栅,使得测量光谱范围工作在光栅衍射效率较高的波段。闪耀波长与光谱测量范围满足关系<sup>[15]</sup>

$$\lambda_b = \lambda_1 + \frac{1}{4}(\lambda_2 - \lambda_1) \quad (1)$$

式中  $\lambda_b$  为闪耀波长, $\lambda_1, \lambda_2$  分别为测量光谱范围的起始波长和终止波长,由式(1)可得闪耀波长  $\lambda_b = 365$  nm。

综合考虑机械装调结构尺寸和系统体积,所设计的光谱仪两面反射镜的焦距不能大于 150 mm,同时为了降低成本,采用两面焦距相等的反射镜,最终确定两面反射镜的焦距为  $f_1 = f_2 = f = 150$  mm。准直镜的焦距  $f$  与光谱分辨率满足关系

$$f = \frac{a \cos i}{m n \delta \lambda} \quad (2)$$

式中  $a$  为入射狭缝宽度,这里选用  $a = 16 \mu\text{m}$ , $n$  为光栅刻线密度, $m$  为衍射级次,取光栅衍射 +1 级光谱, $i$  为光线在光栅上的入射角。为了尽可能减小轴外像差,入射角  $i$  通常取值较小,所以在初始设计时可近似认为  $\cos i = 1$ 。受到机械加工和成像系统像差的影响,光谱仪的实际分辨率往往只有理论设计值的 60%~70%。因此为了在实际应用中实现 0.1 nm 分辨率的技术指标,理论设计的光谱分辨率确定为 0.06 nm。由式(2)可得光栅刻线密度  $n = 1777.78$  line/mm,实际光路系统中光栅采用的刻线密度为 1800 line/mm。

彗差和球差是影响光谱仪成像质量的主要像差,可通过合理设计光学元件参量将其控制在像差容许的范围之内,即凹面反射镜通光孔径  $D$  与焦距  $f$  需满足<sup>[16]</sup>

$$D^4 \leq 256 \lambda f^3 \quad (3)$$

取中心波长  $\lambda = 390$  nm,由式(3)可得  $D \leq 24.09$  mm,兼顾反射镜镀膜和实际加工需要,最终确定两面反射镜的有效通光孔径  $D_1 = D_2 = D = 21$  mm。

### 1.3 光路模拟与优化

根据光谱仪设计方法和相关参量,在 Zemax 光学设计软件中进行模型建立和光线追迹,分析发现 CCD 探测器所在的高斯像面并非最佳谱面,这是因为反射式系统存在着像差。因此需要对光学系统进一步优化,通过调整光路中各个光学元件的空间坐标与像面倾斜角度,使得 340 nm~440 nm 的各个波长都能很好地会聚在平直的谱面上,即找到最佳谱面的位置。图 2 为光

学系统的光线模拟图. 优化后的光学系统结构参量和光学元件参量分别如表 1 和表 2 所示.

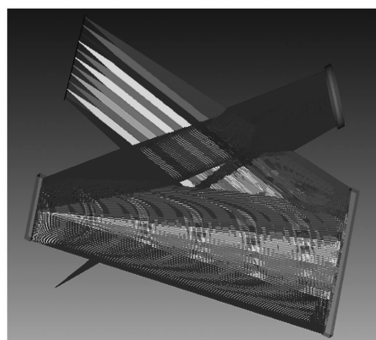


图 2 优化后光路图

Fig. 2 The diagram after optimization

表 1 光学系统结构参量

Table 1 Parameters of the optical structure

Parameters	Initial value	Optimized value
$i$	$30.88^\circ$	$30.88^\circ$
$\theta$	$10.88^\circ$	$10.88^\circ$
$\delta$	$49.12^\circ$	$49.12^\circ$
$\varphi_1$	$10^\circ$	$10^\circ$
$\varphi_2$	$20^\circ$	$20^\circ$
$\alpha$	$50^\circ$	$50^\circ$
$\beta$	$50^\circ$	$45.30^\circ$
$CM_1$	150.73 mm	150.73 mm
$M_1G'$	148.29 mm	148.29 mm
$G'M_2$	130.40 mm	130.40 mm
$M_2D'$	96.79 mm	96.79 mm
$GG'$	26.42 mm	26.42 mm
$DD'$	63.21 mm	63.09 mm
$M_2M_2'$	49.14 mm	49.14 mm

表 2 光学元件特征参量

Table 2 Characteristic parameters of the optical elements

Optical element	Parameters	Value
Entrance slit	$a$	$16 \mu\text{m}$
	$f_1$	150 mm
Collimating mirror	$D_1$	21 mm
	$f_2$	150 mm
Focusing mirror	$D_2$	21 mm
	$n$	1 800 line/mm
	$\lambda_b$	365 nm
Diffraction grating	Size	24 mm×21 mm

为了验证光学系统的分辨率,通过 Zemax 光学设计软件分别计算 340 nm,390 nm,440 nm 处波长间距为 0.06 nm 的三组参考谱线的点列图,如图 3. 由图可知,像面在整个波段较为平直,其中在 340 nm 处的分辨率最好,远优于 0.06 nm,在 390 nm 和 440 nm 处分辨率有所下降,但任意两条谱线均可以清晰分开,可以满足 0.06 nm 的理论设计要求.

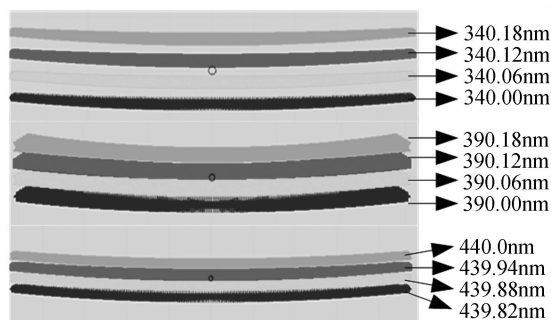


图 3 间距为 0.06 nm 的三组波长点列图

Fig. 3 Spot diagram of three pairs of wavelength with an interval of 0.06 nm

依据上述设计结果,加工制作光纤光谱仪,其中探测器采用 SONY 公司生产的具有 2048 个有效像元的 ILX554B 线阵 CCD. 此外,为了有效提高光谱仪的灵敏度,在 CCD 前表面插入一个柱面镜以增强对光线的接收能力.

## 2 LIBS 实验测试与讨论

对重金属溶液的检测是 LIBS 技术的一个重要应用领域. 为此,搭建 LIBS 实验系统测量 10 ppm 标准  $\text{MnSO}_4$  溶液中 Mn 元素为例验证所设计光纤光谱仪的性能.

LIBS 实验系统主要由激光器、样品台和光谱仪三部分组成,如图 4. 其中,激光器使用小型灯泵 Nd : YAG 脉冲激光器,中心波长为 1 064 nm,脉冲宽度为 7 ns,单脉冲能量为 120 mJ. 激光光束经过透镜聚焦到待测样品表面,激发样品产生包含有原子和离子特征谱线的等离子体光谱,然后通过一对耦合透镜导入光纤,并由光谱仪对光谱信号进行采集、分析.

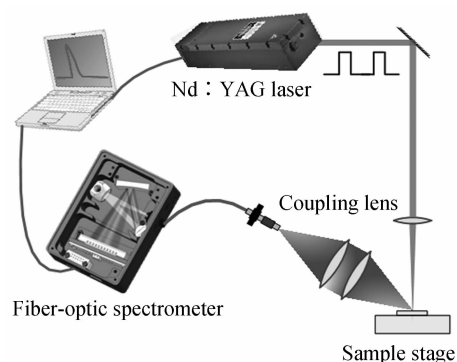


图 4 LIBS 实验测试装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the LIBS experimental setup

实验中采用石墨基底富集的方式<sup>[17]</sup>,将标准溶液富集在石墨基底上,该方法具有操作方便、成本低、无溅射效应等优点. 首先设置激光器的触发和光谱仪采集时间的延时同步时间,然后在整个光谱范围内采集光谱,如图 5. 通过对比美国 NIST 标准原子光谱数据库<sup>[18]</sup>,对光谱图局部放大后可以清晰找到并区分 Mn

元素的 403.08 nm、403.31 nm、403.45 nm 三条特征谱线(见图 5(b)). 这里需要指出的是,光谱范围内的其他谱线主要是石墨基底所含的 Ca、V、Ti 等元素的谱线,其中两条强谱线分别对应 Ca 元素的 393.4 nm、396.8 nm 特征谱线.

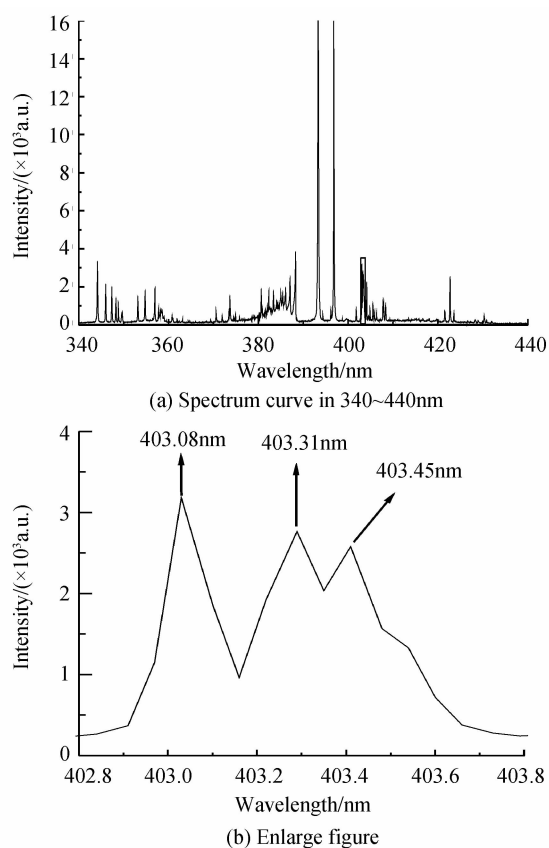


图 5 实验测量结果

Fig. 5 The experimental measurement results

通过对样品多次测量,最终获得该光谱仪在整个测量光谱范围内分辨率分布情况,如图 6. 由图 6 可知,光谱仪的光谱分辨率呈“V”型分布,该测量结果与文献[19]的分析一致,而且在 340 nm~440 nm 光谱测量波段内分辨能力均优于 0.1 nm,达到了设计技术指标.

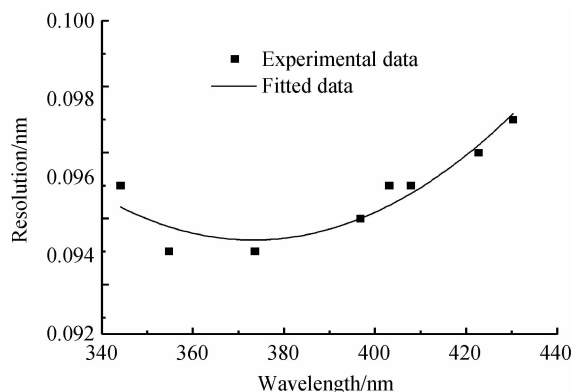


图 6 光谱分辨率与波长关系

Fig. 6 Spectrum resolution versus wavelength

### 3 结论

通过对系统结构参量和光学元件特征参量的计算,设计了一种光谱范围为 340 nm~440 nm 的交叉型 Czerny-Turner 光纤光谱仪,并运用光学设计软件 Zemax 对光学系统进行光线追迹与优化. 此外,搭建了一套 LIBS 实验系统测试光谱仪的性能. 实验测试结果表明,光谱仪在所设计的光谱范围内分辨率优于 0.1 nm,体积为 200 mm×180 mm×60 mm.

#### 参考文献

- [1] HAHN D W, OMENETTO. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions; still-challenging issues within the analytical plasma community [J]. *Applied Spectroscopy*, 2010, **64**(12): 335A-366A.
- [2] HAHN D W, OMENETTO. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields [J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, **66**(4): 347-419.
- [3] RUSAK D A, CASTLE B C, SMITH B W, *et al.* Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1997, **27**(4): 257-290.
- [4] SHEN Qin-mei, ZHOU Wei-dong, LI Ke-xue. Determination of Cr and Ba in soil using laser induced breakdown spectroscopy with artificial neural networks [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(12): 2134-2138.  
沈沁梅, 周卫东, 李科学. 激光诱导击穿光谱结合神经网络测定土壤中 Cr 和 Ba [J]. *光子学报*, 2010, **39**(12): 2134-2138.
- [5] HAHN D W, OMENETTO N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields [J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, **66**(4): 347-419.
- [6] SABSABI M. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) for real time analysis of materials: challenges and future [C]. *Applied Industrial Optics: Spectroscopy, Imaging and Metrology*. Optical Society of America, 2012: AM4A. 2.
- [7] WU Jin-quan, LIN Zhao-xiang, LIU Linmei, *et al.* Applied research on detecting heavy metal pollution by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition)*, 2013, **32**(3): 68-71.  
吴金泉, 林兆祥, 刘林美, 等. LIBS 技术在线检测重金属污染物的应用研究 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2013, **32**(3): 68-71.
- [8] SHAO Yan, ZHANG Yan-bo, GAO Yun, *et al.* Latest research on and applications progress in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(10): 2593-2598.  
邵妍, 张艳波, 高勋, 等. 激光诱导击穿光谱技术的研究与应用新进展 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, **33**(10): 2593-2598.
- [9] QI Hong-xing, CHEN Mu-wang, LÜ Gang. Study on spectral detection of laser-induced plasma based on grating spectrometer [J]. *Laser Journal*, 2006, **27**(4): 29-30.  
齐洪兴, 陈木旺, 吕刚. 基于光栅光谱仪的激光诱导等离子体光谱探测技术研究 [J]. *激光杂志*, 2006, **27**(4): 29-30.
- [10] FENG Wei-lei, WANG Fu-juan, ZENG Wan-qi, *et al.* CCD

- spectrum measurement system for laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, **50**(1): 013002.
- 冯为蕾,王福娟,曾万祺,等. 应用于 LIBS 的 CCD 光谱测量系统[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, **50**(1): 013002.
- [11] LEE K S, THOMPSON K P, ROLLAND J P, *et al.* Broadband astigmatism-corrected Czerny-Turner spectrometer [J]. *Optics Express*, 2010, **18**(22): 23378-23384.
- [12] AUSTIN D R, WITTING T, WALMSLEY I A, *et al.* Broadband astigmatism-free Czerny-Turner imaging spectrometer using spherical mirrors [J]. *Applied Optics*, 2009, **48**(19): 3846-3853.
- [13] WU Ping-hui, GU Ju-guan, LIU Bin, *et al.* Experimental research on wavelength modulation surface plasmon resonance sensor[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, **49**(2): 022501.
- 吴平辉,顾菊观,刘彬,等. 波长检测型表面等离子体共振传感器的实验研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, **49**(2): 022501.
- [14] XIA Guo, QU Bi-xiang, LIU Peng, *et al.* Astigmatism-corrected miniature czerny-turner spectrometer with freeform cylindrical lens [J]. *Chinese Optics Letters*, 2012, **10**(8): 081201.
- [15] 林中,范世福. *光谱仪器学*[M]. 北京:机械工业出版社, 1989.
- [16] YE Bi-qing, WANG Fei, SUI Cheng-hua, *et al.* Optical design of spectrum observation system in ZnO temperature sensor [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, **38**(7): 0716001.
- 叶必卿,汪飞,隋成华,等. ZnO 温度传感器光谱监测系统的设计[J]. *中国激光*, 2011, **38**(7): 0716001.
- [17] WANG Chun-long, LIU Jian-guo, ZHAO Nan-jing, *et al.* Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, **38**(11): 1115002.
- 王春龙,刘建国,赵南京,等. 石墨富集方式下水中痕量元素铅的激光诱导击穿光谱测量[J]. *中国激光*, 2011, **38**(11): 1115002.
- [18] SANSONETTI J E, MARTIN W C. Handbook of basic atomic spectroscopic data [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2005, **34**(4): 1559-2259.
- [19] CHEN Tan-xuan, YANG Huai-dong, CHEN Ke-xin, *et al.* Coma and resolution in wide spectral region Czerny-Turner spectrometer [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(6): 1692-1696.
- 陈谭轩,杨怀栋,陈科新,等. 宽光谱 Czerny-Turner 光谱仪中的彗差与分辨率[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(6): 1692-1696.