

## 腔体约束和纳米粒子共同作用下的激光 诱导击穿光谱时间演化特性

任 龙, 郝晓剑\*, 杨彦伟, 孙永凯

中北大学仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 山西 太原 030051

**摘 要** 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是近二十几年发展起来的一种新型材料识别及定量分析技术,它具有操作简单、迅速、可多元素同步检测、对样品几乎无损耗等优点。传统的 LIBS 技术发射光谱谱线强度弱,导致检测精度低。在样品表面施加腔体约束或者沉积纳米颗粒可以大幅地增强等离子体发射光谱强度,同时检测精度以及定量分析时的准确度均可以得到有效提高。而等离子体的存活时间十分短暂,通常在 1~10  $\mu\text{s}$  之间。采集时间延迟过短会同背景噪声一同采集,采集延迟时间过长则有可能导致采集到的光谱强度低,因此选择合适的采集延迟时间来获取光谱数据至关重要。为了研究腔体约束和纳米粒子共同作用下激光诱导击穿光谱时间演化问题,对烧蚀合金样品产生的等离子体,采集延迟时间为 0.5~5  $\mu\text{s}$  时等离子体时间分辨光谱。选择 Ni II 221.65 nm, C I 193.09 nm 作为目标研究谱线,分析采集延迟时间变化对谱线强度、增强因子、信噪比等参数的影响。实验结果表明:在未加约束,腔体约束激光诱导击穿光谱(cavity confinement LIBS, CC-LIBS)、纳米粒子增强激光诱导击穿光谱(nanoparticle enhancement LIBS, NELIBS)以及两种情况共同作用下,随着采集延迟时间的增加,光谱强度均依次降低;在施加腔体约束时,采集延迟时间大于 2  $\mu\text{s}$  后谱线强度变得很低;当表面沉积纳米粒子时,采集延迟时间大于 3  $\mu\text{s}$  仍可以收集到可观数量的等离子体。当采集延迟时间为 1  $\mu\text{s}$  时,双重作用下的增强因子最高,可达 2.1。而当有腔体约束参与时,在采集延迟时间大于 3  $\mu\text{s}$  后光谱强度比未加约束时更低;当只有纳米颗粒沉积时,信噪比最优,达到 9.52;双重作用下信噪比的变化趋势与只有腔体约束时的变化趋势基本相同。纳米颗粒在整个采集延迟时间范围内都有助于检测样品中微量元素,而腔体约束在延迟时间大时对微量元素的检测起抑制作用。

**关键词** 激光诱导击穿光谱;腔体约束;纳米粒子;时间演化

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1012-06

### 引 言

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)又称激光诱导击穿等离子体或激光火花光谱,在过去的 20 年里,发展迅猛。相比于其他元素分析技术,具有操作简单、迅速的特点,同时可检测的元素范围极宽,无论待测样品是固体<sup>[1-2]</sup>、液体<sup>[3]</sup>还是气体<sup>[4]</sup>均可进行定性、定量检测分析。故而在环境<sup>[5-7]</sup>、钢铁<sup>[8]</sup>、煤炭<sup>[9]</sup>、生物<sup>[10]</sup>等领域有了广泛的应用。

等离子体的存活时间十分短暂,通常在 1~10  $\mu\text{s}$  之间。

当激光脉冲聚焦于样品表面,样品表面因吸收光子的能量而被加热,热电子变为自由电子,自由电子在持续的激光作用下又与原子发生碰撞,原子再电离产生电子,形成雪崩效应,产生了大量的高温等离子体。而由于周围环境温度低,等离子体迅速冷却,其中处于激发态的原子、离子以及电子在向高能级跃迁时部分能量以光的形式辐射出来,这种辐射带有明显的元素特征,整个过程所经历的时间为纳秒和微秒量级。许鹤<sup>[11]</sup>等分别使用 150 和 500 mJ 激光能量对空气进行击穿获得空气等离子体,计算其等离子体温度和密度,并探讨了其演化特性。苏雪娇<sup>[12]</sup>等研究了不同尺寸腔体约束下光谱强度以及信噪比的变化情况,得出腔体约束可以很好

收稿日期: 2019-03-25, 修订日期: 2019-07-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(51575499, 61473267), 山西省回国留学人员科研项目(2017-098), 量子光学与光量子器件国家重点实验室开放课题(KF201907), 山西省“1331 工程”重点学科建设计划经费项目资助

作者简介: 任 龙, 1994 年生, 中北大学仪器科学与动态测试教育部重点实验室硕士研究生 e-mail: 731794818@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: longg1994@163.com

地改善 LIBS 信号。王哲<sup>[13]</sup>等发现合适的腔体约束尺寸可以极大的增强光谱强度以及定量分析的精度。De Giacomo A<sup>[14]</sup>等发现了在金属样品表面沉积金纳米粒子可以使光谱强度增加 1~2 个数量级,并探究了谱线增强机理。目前尚未深入研究在腔体约束和纳米粒子沉积共同作用下光谱时间演化特性的报道。

针对腔体约束和表面沉积金纳米粒子共同作用的情况下等离子体时间演化问题,我们对合金进行激光诱导,在未加约束、单独施加腔体约束、单独在样品表面沉积金纳米以及上述两种增强条件同时作用下,分析波长为 Ni II 221.65 nm 和 C I 193.09 nm 特征谱线随时间的变化趋势,并对演变的原因进行分析。

## 1 实验部分

### 1.1 装置

实验用美国 TSI 公司的 CHEMREVAL 台式 LIBS 激光诱导击穿光谱仪是一种集成式一体化的激光诱导击穿光谱仪。该仪器包含高分辨率的光学成像系统,电脑控制样品操作系统,激光器、光谱仪和探测器的集成系统。具有操作方便、灵敏度高、分析时间短等优点。激光器采用法国 Quantel 公司的 Nd:YAG 激光器,最大频率 10 Hz,最大能量 200 mJ,波长 1 064 nm,分析深度为 1~100  $\mu\text{m}$ 。用作腔体约束的铝片孔厚度为 1 mm,直径为 5 mm,将铝片孔置于合金上方,并略高于合金表面 100  $\mu\text{m}$ 。光谱信息通过光谱仪采集传送到电脑,使用软件进行显示、分析。实验装置如图 1 所示。用作纳米颗粒增强的纳米金试剂浓度为 1  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,纳米金直径 20 nm。其中单宁酸含量低于 0.01%,柠檬酸钠含量低于 0.04%,叠氮化钠含量为 0.02%,即除金元素以及少量的钠元素之外,不含其他种类的金属元素。

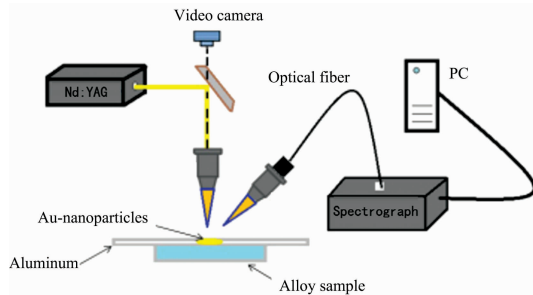


图 1 LIBS 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS experimental arrangement

实验用 304 合金样品,其主要组成元素含量如表 1 所示。

表 1 合金中主要元素含量

Table 1 Contents of elements in alloy

元素种类	Fe	Cr	Ni	C	Si	Mn	Cu
含量	70.5	18.33	8.17	0.017	0.3	1.39	0.41

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱强度

设置激光能量 60 mJ,聚焦后光斑尺寸大小为 200  $\mu\text{m}$ ,激光重复频率为 10 Hz,分别在延迟时间为 0.5, 1, 2, 3, 4 和 5  $\mu\text{s}$  下采集的光谱如图 2(a)~(d) 所示。

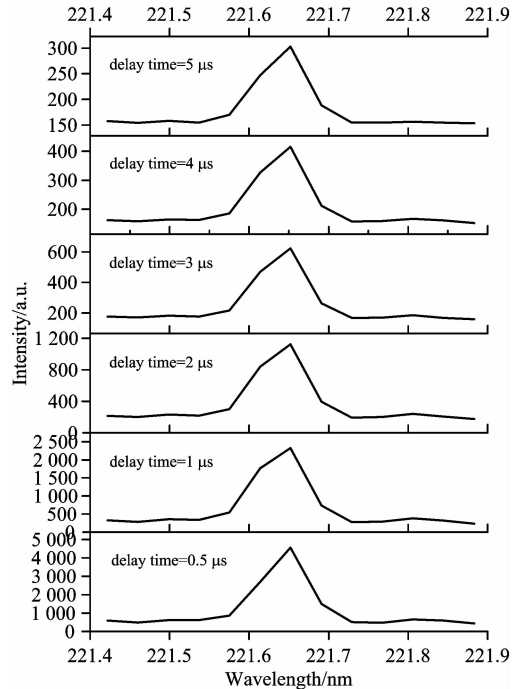


图 2(a) 无约束下光谱强度随采集延迟时间变化图  
Fig. 2(a) Change of spectral intensity with acquisition delay time without confinement

由图 2(a)可知,在无任何约束条件时,延迟时间为 0.5  $\mu\text{s}$  时,光谱仪采集的等离子体数目最多,光谱强度最高,随着延时时间增大,谱线强度逐渐减弱,且减弱的趋势由快变缓;在 1  $\mu\text{s}$  以及 2  $\mu\text{s}$  时,等离子体数目减少,光谱强度下降明显;在 3  $\mu\text{s}$  之后所采集到的等离子体数目稀少且变化不大。由图 2(b)可知,在单独施加腔体约束的条件下,光谱强度总体也是随采集延迟时间的增大而减弱,当采集延迟时间为 0.5  $\mu\text{s}$  时,光谱强度变化不大,当延迟时间变为 1  $\mu\text{s}$  时,光谱强度同 0.5  $\mu\text{s}$  时相差不大,与未加约束相比则有明显的增强;当采集延迟时间大于等于 3  $\mu\text{s}$  时,光谱仪基本收集不到等离子体,光谱强度基本消失,在 2  $\mu\text{s}$  时光谱强度下降的最为剧烈。由图 2(c)可知,在单独沉积纳米金颗粒的情况下,光谱强度整体较未加约束时有大幅提升,随延迟时间变化的趋势与未加约束时大致相同。由图 2(d)可知,纳米金与腔体约束共同作用下,光谱增强幅度明显,当采集延迟时间为 0.5  $\mu\text{s}$  时,光谱强度最高,当采集延迟时间为 5  $\mu\text{s}$  时,目标谱线基本被淹没于背景噪声中。

综上所述,上述四种情况下,光谱强度均随着时间的推移而降低。施加腔体约束时,在 0.5  $\mu\text{s}$  时与未加约束时相差

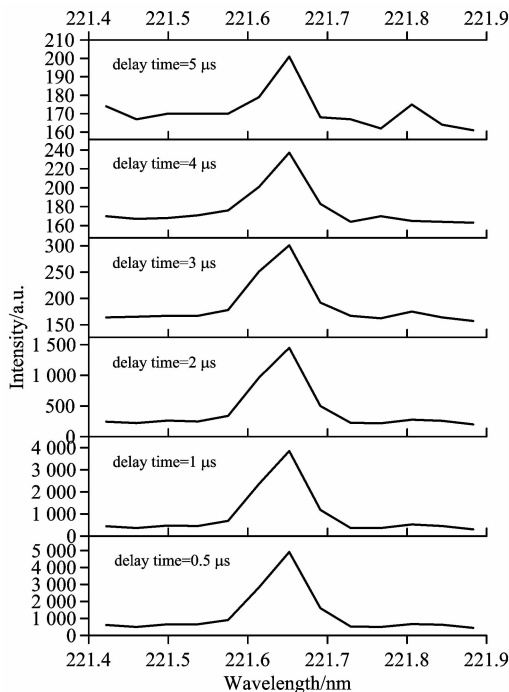


图 2(b) 腔体约束下光谱强度随采集延迟时间变化  
 Fig. 2(b) Change of spectral intensity with acquisition delay time under cavity confinement

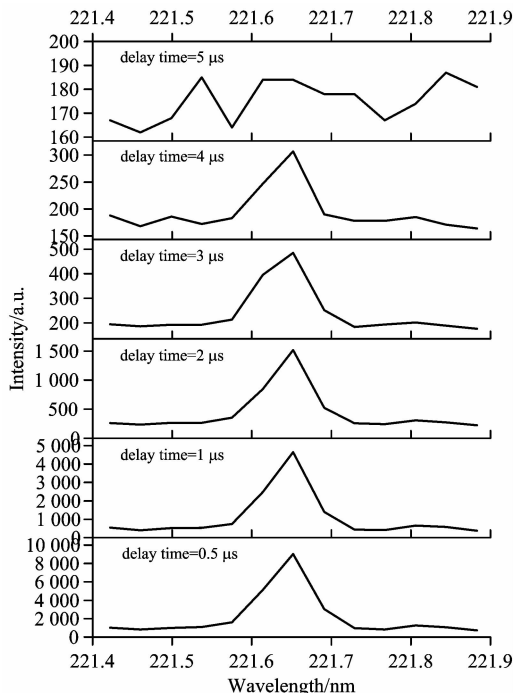


图 2(d) 双重约束下光谱强度随采集延迟时间变化图  
 Fig. 2(d) Change of spectral intensity with acquisition delay time with cavity confinement and nanoparticle deposited

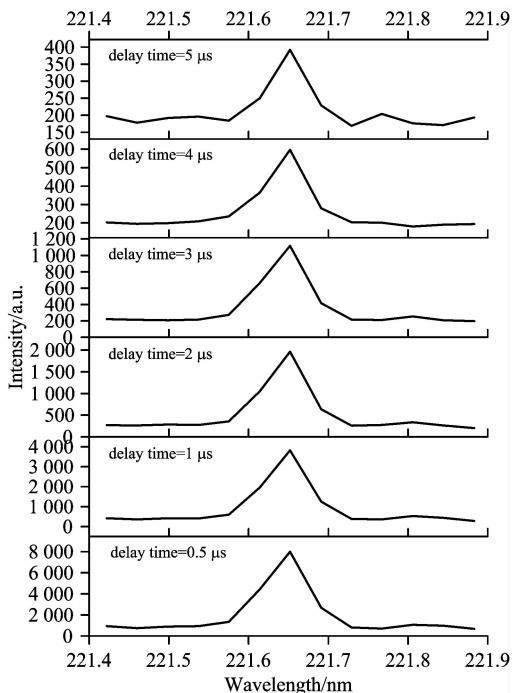


图 2(c) 沉积纳米金下光谱强度随采集延迟时间变化图  
 Fig. 2(c) Change of spectral intensity with acquisition delay time with nanoparticle deposited

不大,说明此时腔体未对等离子体产生约束,由于激光脉冲烧蚀样品表面产生等离子体的同时,会产生冲击波,冲击波碰到铝孔边缘会反射回去,反射回去的冲击波仿佛一个新的腔体,对随后的自由电子产生约束作用,但是在与冲击波接触的过程中,会损失一部分的等离子体,因此表现为在  $1 \mu\text{s}$  时谱线强度提高,而在  $2 \mu\text{s}$  后谱线强度骤然下降。当单独在表面沉积纳米金颗粒时,纳米金颗粒不仅改变了合金表面的粗糙程度,且在沉积周围产生了电场,因此纳米金粒子可以有效的增加等离子体数目,即使采集延迟时间大于  $3 \mu\text{s}$  仍可收集到可观数量的等离子体。

### 2.2 增强因子

计算上述各种情况下的增强因子,增强因子变化趋势如图 3 所示。

光谱强度的增强因子指不同情况下光谱强度的比值,可以直观的反映等离子体光谱强度的增强程度。由图 3 可知,腔体约束单独作用下,谱线增强因子随采集延迟时间的变化呈现出先增大后减小的趋势,在  $1 \mu\text{s}$  处增强因子达到最大,增强效果最明显。在  $3 \mu\text{s}$  之后增强因子趋近于 1,说明增强效果消失;纳米金粒子单独作用条件下,增强因子在  $0.5 \sim 3 \mu\text{s}$  时变化不大,  $3 \mu\text{s}$  之后增强因子降低,在  $5 \mu\text{s}$  处趋于 1,增强效果消失;在双重约束下,在  $0.5 \sim 1 \mu\text{s}$  处增强因子最高,且保持不变,在  $1 \mu\text{s}$  之后增强因子变化趋势与单独施加腔体约束时大致相同。

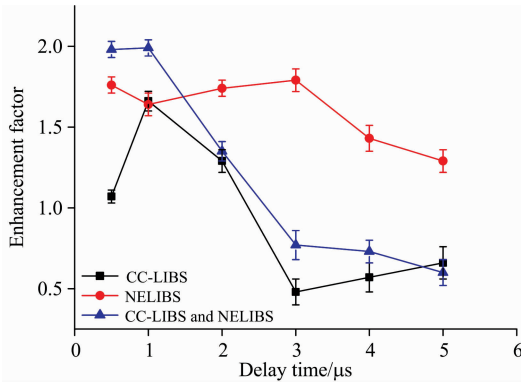


图 3 增强因子随采集延迟时间变化趋势

Fig. 3 The change of enhancement factor with the acquisition delay time

### 2.3 信噪比

LIBS 方法的灵敏度常用信噪比 (signal-to-noise ratio, SNR) 来评估。在实验中, 选择发射谱线 (Ni II 221.65 nm) 的最大值作为元素发射信号, 分别计算在不同采集延迟时间下光谱的信噪比, 如图 4 所示。

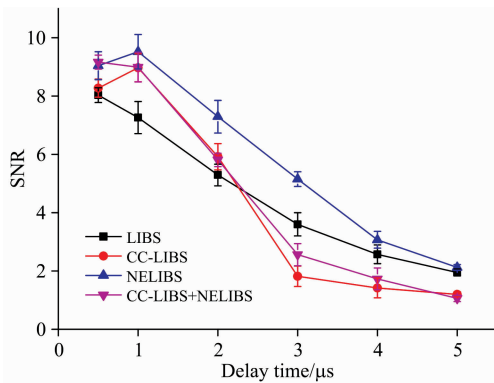


图 4 不同情况下信噪比变化趋势

Fig. 4 The change of SNR with the acquisition delay time under four different conditions

由图 4 可知, 当在无约束的情况和在腔体约束与纳米粒子增强双重作用下, 信噪比随时间的增加逐渐减小; 而当单独腔体约束以及表面只有纳米金沉积的情况下, 信噪比随时间的增加先增大后减小, 并在 1  $\mu\text{s}$  的时候达到最大。因为当采集延迟时间为 0.5  $\mu\text{s}$  时, 产生的等离子体数目最多, 目标元素的光谱强度大, 但是背景噪声同样比较大, 因此 0.5  $\mu\text{s}$  时信噪比低, 而当延迟时间为 1  $\mu\text{s}$  时, 背景噪声减弱的程度比目标元素光谱信号减弱更甚, 导致了信噪比的增加。而当采集延迟时间到 2  $\mu\text{s}$  及之后, 随着等离子体数目减少, 目标元素信号强度减弱, 而背景噪声基本保持不变, 因此信噪比降低。

### 2.4 微量元素检测

在合金中, 主要元素为 Fe, Ni, Cr 等, 同时含有 C, Cu, Mo, Co, W, S, P, Sn 和 Se 等元素, 由元素含量表可知 C 元素不足 0.017%。在不同约束情况下, C I 193.09 nm 谱

线强度随采集时间变化如图 5(a)–(d) 所示。

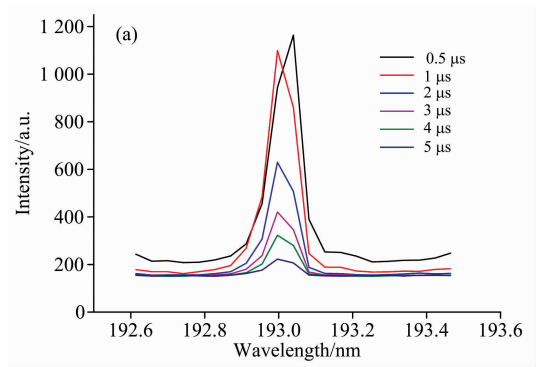


图 5(a) 无约束时谱线强度随时间变化图

Fig. 5(a) The change of spectral intensity without confinement

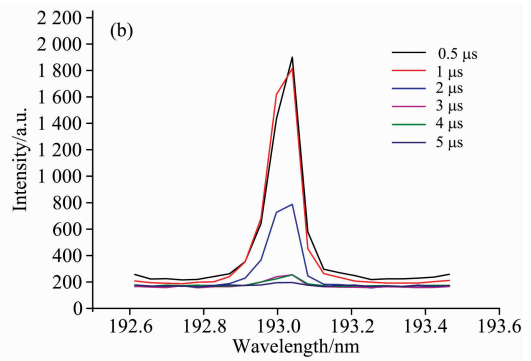


图 5(b) 腔体约束下谱线强度随时间变化图

Fig. 5(b) The change of spectral intensity with cavity confinement

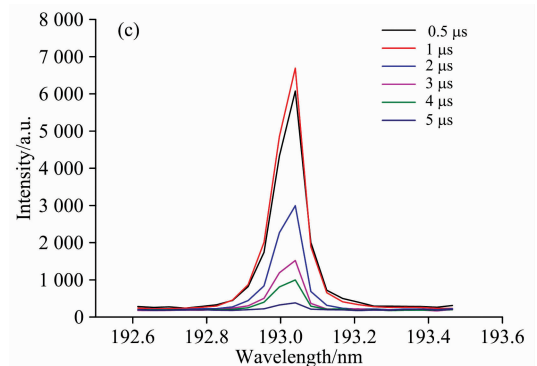


图 5(c) 纳米金增强时谱线强度随时间变化图

Fig. 5(c) The change of spectral intensity with NELIBS

由图 5(a)–(d) 可知, 对于以上四种情况而言, C I 193.09 nm 谱线强度均是随采集延迟时间的变化而减弱, 采集延迟时间越短, 所采集微量元素等离子体数目越多, 随着时间推移, 等离子体数目减少, 光谱强度降低。在 0.5 与 1  $\mu\text{s}$  时谱线强度相差不大, 基本重合, 在 2  $\mu\text{s}$  处谱线强度有明显的下降, 并且在有腔体约束作用时, 当采集延迟时间到达 3  $\mu\text{s}$  后, 碳元素谱线强度基本消失; 在表面只有纳米金颗粒

沉积以及未加约束情况下,谱线强度下降较为均匀;单独施加纳米金颗粒时谱线强度高于双重约束下的谱线强度,说明

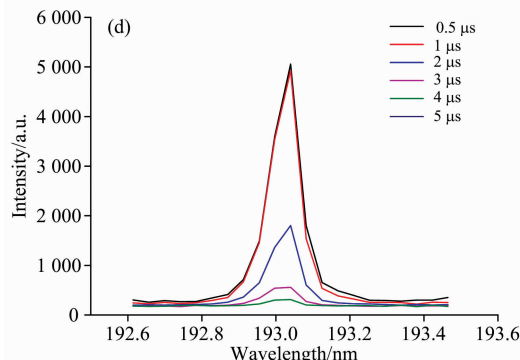


图 5(d) 约束和纳米粒子增强双重作用下谱线强度随时间变化图

Fig. 5(d) The change of spectral intensity with deposited confinement and nanoparticle

纳米金颗粒可以有效提高微量元素的谱线强度,而腔体约束在采集延迟时间大的时候对微量元素的检测起抑制作用。

### 3 结 论

针对在腔体约束和金纳粒子增强共同作用下激光诱导击穿光谱时间演化问题,采用 YAG 激光脉冲烧蚀合金产生等离子体,对整体光谱进行了研究,分析了增强因子、信噪比以及微量元素检测方面随采集延迟时间的变化趋势。

(1)在未加约束,单独腔体约束,只有纳米金粒子沉积以及两种增强方式共同作用下,均呈现出随采集延迟时间增大,谱线强度降低的趋势。

(2)在表面只有纳米金沉积条件下,当采集延迟时间为  $1 \mu\text{s}$  时,信噪比最好;在双重约束条件下,当采集延迟时间为  $1 \mu\text{s}$  时,增强因子达到最大。

(3)对于样品中的微量元素,只施加纳米金颗粒达到的效果优于双重约束共同作用,纳米金颗粒对样品中微量元素检测起积极作用,腔体约束对微量元素检测起抑制作用。

### References

- [ 1 ] Wang Q Q, Cui X T, Teng G E, et al. Optics and Laser Technology, 2020, 125: 106035.
- [ 2 ] Liu K, Tian D, Wang H X, et al. Analytical Methods, 2019, 11: 117.
- [ 3 ] HU Li, ZHAO Nan-jing, LI Da-chuang, et al(胡 丽, 赵南京, 李大创, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(8): 2585.
- [ 4 ] Zhang Q H, Liu Y Z, Yin W Y, et al. Chemosphere, 2020, 242: 125184.
- [ 5 ] YIN Hua-liang, HOU Zong-yu, YUAN Ting-bi, et al(尹华亮, 侯宗余, 袁廷璧, 等). Journal of Atmospheric and Environmental Optics (大气与环境光学学报), 2016, 11(5): 322.
- [ 6 ] WANG Qing, TAN Juan, WU Jian, et al(王 卿, 谭 娟, 吴 健, 等). Environmental Monitoring in China(中国环境监测), 2015, 31(3): 123.
- [ 7 ] GU Yan-hong, ZHAO Nan-jing, MA Ming-jun, et al(谷艳红, 赵南京, 马明俊, 等). Journal of Optoelectronics · Laser(光电子·激光), 2016, 27(7): 748.
- [ 8 ] Zeng Q D, Deng F, Zhu Z H, et al. Plasma Science and Technology, 2019, 26(3): 50.
- [ 9 ] Li W B, Dong M R, Lu S Z, et al. Analytical Methods, 2019, 11: 4471.
- [ 10 ] Cama-Moncunill X, Markiewicz-Keszycka M, Cullen P J, et al. Food Chemistry, 2020, 309: 125754.
- [ 11 ] XU He, YUAN Ping(许 鹤, 袁 萍). Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报), 2014, 31(3): 447.
- [ 12 ] Su X, Zhou W, Qian H. J. Anal. At. Spectrom., 2014, 29(12): 2356.
- [ 13 ] Wang Z, Hou Z, Lui S L, et al. Optics Express, 2012, 20(S6): A1011.
- [ 14 ] De Giacomo A, Gaudiuso R, Koral C, et al. Analytical Chemistry, 2013, 85(21): 10180.

# Time Evolution Characteristics of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy under Combined Action of Cavity Confinement and Nanoparticles

REN Long, HAO Xiao-jian\*, YANG Yan-wei, SUN Yong-kai

Key Laboratory of Instrumentation Science and Dynamic Measurement, North University of China, Ministry of Education, Taiyuan 030051, China

**Abstract** Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a new material identification and quantitative analysis technology developed in the past twenty years, which has unique features including the simplicity of method, being rapid, simultaneous multi-element detection and being non-destructive to sample. The traditional LIBS technology has a weak emission line spectrum, resulting in poor detection accuracy. Applying cavity confinement or depositing nanoparticles on the surface of the sample can significantly enhance the intensity of plasma emission spectrum, and the accuracy of detection and quantitative analysis can be effectively improved. However, the survival time of plasma is very short, usually between 1 and 10  $\mu\text{s}$ . The acquisition time delay is too short and will be collected together with the background noise, while the acquisition delay time is too long, the acquired spectral intensity may be low, so it is important to choose the appropriate acquisition delay time for obtaining spectral data. Focusing on the time evolution of LIBS under the action of cavity confinement and nanoparticles, the alloy samples were used to generate plasma, and the time-resolved spectra of plasma at the acquisition delay time from 0.5 to 5  $\mu\text{s}$  were collected. Ni II 221.65 nm and C I 193.09 nm were selected as the target lines, and the changes of spectral line intensity, enhancement factor and signal-to-noise ratio (SNR) were analyzed. Experimental results showed that under the unconfinement, cavity-confinement laser-induced breakdown spectroscopy (CC-LIBS), nanoparticle-enhanced laser-induced spectroscopy (NELIBS) and the above two cases worked together, as the acquisition delay time increased, the spectral intensity decreased in turn. When the cavity confinement was applied, the intensity of spectral line became very low after the acquisition delay time was greater than 2  $\mu\text{s}$ . When nanoparticles were deposited on the surface, a considerable amount of plasma could still be collected even if the acquisition delay time was greater than 3  $\mu\text{s}$ . When the acquisition delay time was 1  $\mu\text{s}$ , the enhancement factor under dual action was the highest, reaching 2.1. When cavity confinement was involved, the spectral intensity was lower than that without confinement after the acquisition delay time was greater than 3  $\mu\text{s}$ . When only the nanoparticles were deposited, the SNR was optimal, reaching 9.52. Under the condition of dual constraints, the trend of SNR was basically the same as that with only cavity confinement. Nanoparticles are helpful for the detection of trace elements in samples in the whole acquisition delay time range, while cavity confinement inhibits the detection of trace elements when the acquisition delay time is large.

**Keywords** LIBS; Cavity confinement; Nanoparticles; Time evolution

(Received Mar. 25, 2019; accepted Jul. 10, 2019)

\* Corresponding author