

激光诱导击穿光谱的环形扫描探测与元素分布分析

兰云蛟, 卢渊*, 郭飞, 郭金家, 郑荣儿

中国海洋大学信息科学与工程学院物理系, 山东 青岛 266100

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)作为一种元素快速分析手段,具有无需样品预处理、实时在线、非接触、多元素同时探测等诸多优点,已在多个领域获得应用。搭建了一套可实现环形扫描探测的 LIBS 光谱探测系统,通过探测结果获得元素分布情况,进而实现元素高浓度区域反演,为环境异常情况监测、污染源追踪甚至矿藏勘察提供一种有效的快速实时分析方法。该系统运行过程中不需要整体移动,只通过旋转部分光学器件即可完成 360°全方位的快速扫描与探测,进而以所采集到的光谱强度获知不同扫描角度下的元素分布情况,用于反演元素高浓度区域的具体方位,达到源头位置判定的目的。为验证所提出的 LIBS 环形扫描设想,评估所搭建系统的探测能力,实验中以海水为探测样品制备富含 K, Ca, Na 和 Mg 的喷雾模拟污染源喷发情况,通过标志性元素 Na 的 LIBS 光谱强度增长作为目标寻源的主要依据,以每 10°为间隔对 360°范围内的元素情况进行了扫描探测。实验结果显示该系统能够较为准确地反演出目标源头的具体方位,但需要进行必要的探测结果校正。校正过程具体包括“信号浮动校正”和“探测效率校正”两个方面,前者用于降低 LIBS 探测过程中信号的不稳定性,主要通过选用内标元素进行信号波动的校正;后者则是减小探测过程中安装调试误差,以环境中均匀分布元素的探测结果完成各扫描位置的光谱采集效率修正。经过校正后的环形扫描数据显示,搭建的系统不仅在大扫描半径(250, 300 mm)下能够准确获得“喷发源”位置外,还能够在离喷发位置较远、短扫描半径下(100 mm)明确元素高浓度区域的具体方位。因此,提出的这种适用于 LIBS 技术的环形扫描探测的硬件结构,实验验证了该结构能够实现近似“雷达”的扫描分析,通过元素光谱信号强度反馈用以实现目标具体方位的判断,进而达到目标寻源的分析目的。

关键词 激光诱导击穿光谱技术; 环形扫描; 元素分布; 目标寻源

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1947-05

引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)作为一种元素定性定量分析手段,具有无需样品预处理、实时在线、非接触、多元素同时探测等优点^[1]。该技术的工作原理是将脉冲激光聚焦于目标物之上产生瞬态等离子体,通过识别等离子体特征谱线以实现元素的快速分析与检测^[2]。LIBS 由于技术原理简单、硬件结构通用易行,目前在众多领域获得应用,并取得了不同程度的成功^[2-5]。作为一种主要应用,LIBS 技术可通过逐点扫描探测完成样品表面元素成分分布分析^[6-7]。该扫描过程主要是通过垂直或横向移动 LIBS 探测点位置,由点及面获得样品指定区域内的元素分布情况。根据文献调研情况,基于 LIBS 技术的环形扫描研究尚未见报道。因此,本工作搭

建了一套 LIBS 环形扫描探测系统,用以获取元素分布情况,实现类似“雷达”的功能。

现阶段,激光雷达(LIDAR)已被广泛应用于地形^[8]、大气^[9-10]的扫描探测以及车载、星载等移动探测系统^[11]。一般来说,激光雷达主要是通过激光返回时间或波长频移进行相应的测量与分析。设计研制的 LIBS 环形扫描是期望通过观测 LIBS 探测在接近目标物时的元素光谱信号提升,用以判断元素的高浓度区域,进而实现源头定位的目的。与常规的“横平竖直”式的点扫描探测比较,环形扫描可在大尺度范围内快速地实现目标寻源。此外,所搭建系统是通过旋转光学部件直接进行 360°扫描,而不是移动整个系统。虽然使用透镜也可实现扫描探测应用^[12],但是扫描区域往往会受到透镜偏转角度的限制,难以实现全方位扫描。LIBS 环形扫描简单结构,能够直接、有效地实现 360°无死角的元素扫描探

收稿日期: 2019-05-04, 修订日期: 2019-10-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(61775017, 41506113)资助

作者简介: 兰云蛟, 1994 年生, 中国海洋大学信息科学与工程学院物理系硕士研究生 e-mail: hdlanyunjiao@163.com

* 通讯联系人 e-mail: luyuan@ouc.edu.cn

测, 或可在污染寻源与矿藏勘察中获得应用, 但必须经过一套标定方法进行结果校准, 相应的校正过程将在此作详细介绍。

1 实验部分

图 1 为搭建的 LIBS 环形扫描系统原理图。系统采用 Nd:YAG 固体激光器 (montfort, M-NANO) 基频输出 1 064 nm 脉冲激光, 脉宽和重复频率分别为 10 ns 和 10 Hz。实验中, 单脉冲输出能量为 23 mJ, 能量浮动小于 10%, 可保证空气的连续击穿获得较为稳定的等离子体。所输出的 1 064 nm 脉冲激光束经全反镜反射沿垂直方向传输, 透过二向色片后 (Thorlabs, DMLP 900), 经上方旋转台 (大恒光电, GCM-1104M) 中央位置直径为 57 mm 的圆形通孔, 由安装在

旋转台上的直角棱镜反射至焦距为 50.8 mm 的透镜处, 激光经该透镜聚焦到样品并使其击穿形成等离子体。等离子体辐射所产生的信号光再由聚焦透镜收集准直, 传输到直角棱镜处被向下反射并通过旋转台的中央通孔, 进而被上述二向色镜反射 400~900 nm 波段的信号光, 经由另一个 50.8 mm 焦距透镜收集耦合进入与光纤光谱仪 (Avantes AvaSpec-ULS2048(L)) 连接的光纤, 最终获得分辨率为 0.7 nm 的 LIBS 光谱。图中所示硬件系统在功能上可划分为固定部分和活动部分 (阴影区域), 其中, 活动部分负责圆形旋转和环形扫描, 固定部分则用于信号收集与探测。带通孔的旋转台作为两部分连接的关键器件, 能够将激光与信号传输在通孔中心位置与旋转轴重合, 实现在不移动激光和光谱仪的情况下进行 LIBS 环形扫描与探测。

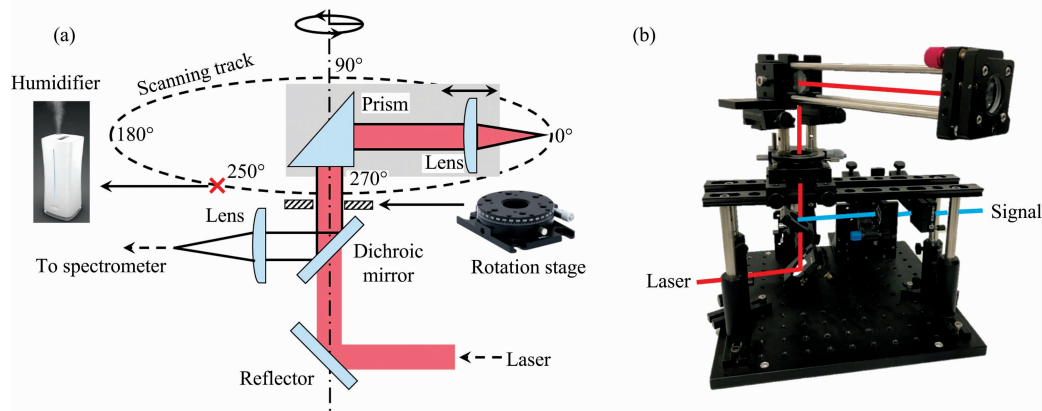


图 1 基于 LIBS 技术的环形扫描探测系统

(a): 结构原理图; (b): 系统实物图

Fig. 1 The schematic diagram (a) and the picture (b) of LIBS circular scanning system

为评估所搭建系统的扫描探测能力, 将海水注入雾化加湿器制造喷雾, 模拟类似污染源的连续喷发场景, 雾化加湿器相对所搭建系统的位置即为污染源头的具体方位。图 2 中所展示的是海水喷雾的 LIBS 探测典型结果, 图中可以清晰地看到海水中的富含元素信号 (如 Na 和 Ca)。实验中, 我们将“喷发源”按顺时针方向放置在与水平方向呈 250° 夹角、离旋转台转轴距离 300 mm 的位置处, 通过人工转动环形探测系统的旋转台, 使脉冲激光沿圆形轨迹连续聚焦击穿, 并

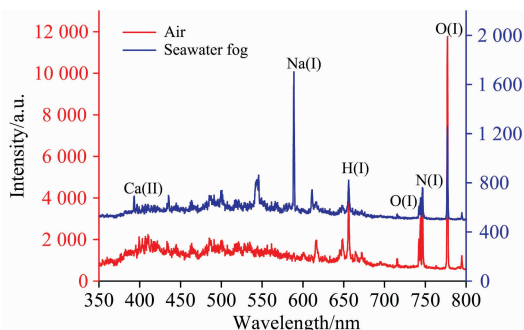


图 2 空气和海水喷雾的典型 LIBS 探测光谱
Fig. 2 The typical LIBS detection spectra of air and seawater fog

选择 10° 作为扫描探测的间隔, 在不同旋转半径下对整个圆形区域进行探测。通过比较寻找出所获得 LIBS 光谱信号强度最大值的位置, 用以确定喷发源所在方位, 即实验中置喷雾器的位置。

2 结果与讨论

为获得更好的 LIBS 探测效果以实现灵敏的环形扫描, 我们选取空气中氧气 O (I) 777 nm 和氮气的 N (I) 746 nm 两条谱线进行探测延时优化, 具体结果如图 3 所示。当探测延时为 5.5 μs 时, 所获得的氧气、氮气光谱信号的信背比达到最大值, 如图 3(a) 所示; 同时, 在该探测延时下, 所获得 LIBS 探测结果相对稳定, 相应的信号波动小于 15%。

我们选取钠元素信号作为追踪海水喷雾扩散的标志物, 通过改变扫描半径实现 LIBS 探测以分析相应的喷雾分布。其中, 扫描半径定义为以旋转轴为零点至探测点之间的距离, 也就是说, “半径 300 mm” 下 LIBS 的探测点将恰好扫过“喷发源”位置。图 4(a) 为扫描半径分别为 100, 250 和 300 mm 下的 LIBS 扫描结果, 均以 Na (I) 589 nm 谱线作为参考信号。所获得的结果与我们的预期保持一致, 在扫描半径

分别为 300 和 250 mm 的情况下，很容易在 250° 的方向获得最强的 LIBS 探测信号。但是，当扫描半径为 100 mm 时，很难追踪到喷发源的方位。同时，我们还发现 LIBS 扫描探测在 160°~210° 范围内获得显著增强，该结果与实际情况不符，可能为信号随机波动所造成的影响。因此，为减小该误差，我们选用空气中氮气 N (I) 746 nm 原子线作为内标进行 LIBS 扫描信号强度的校正。图 4(b) 为使用 N (I) 746 nm 内标后的扫描校正结果，可以看出，探测信号获得了较好的强度校正，整个分布图趋近于椭圆形，下半圆略显大 (180°~360°)。

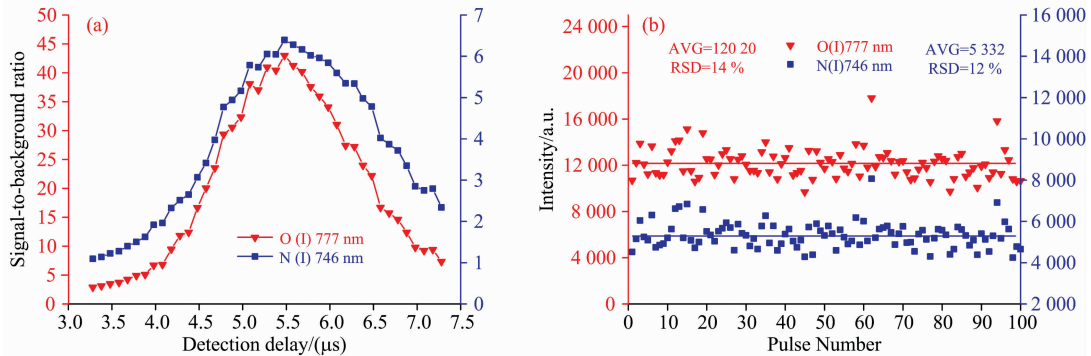


图 3 空气中 N, O 元素探测结果信背比随探测延时的变化 (a) 和 100 个连续脉冲平均下的 LIBS 信号浮动 (b)

Fig. 3 Signal-to-background ratio of LIBS signal as the function of detection delay (a) and the corresponding signal fluctuation obtained by averaging 100 individual measurements (b)

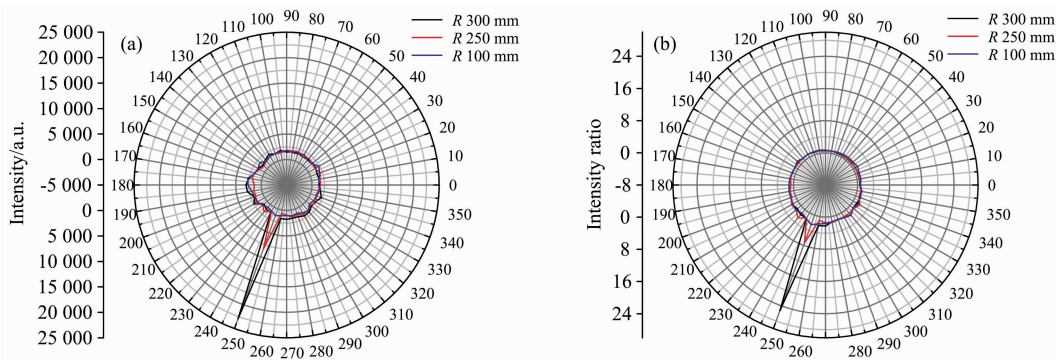


图 4 不同扫描半径下钠元素的 LIBS 环形探测结果 (a) 和以氮元素为内标下的环形扫描校正结果 (b)

Fig. 4 Intensity distribution of sodium element (a) and the intensity ratio distribution of Na/N (b). Each data point is obtained by averaging 10 individual measurements

图 4 中下半圆位置处 (180°~360°) 的强度偏差，极有可能是扫描过程中探测效率不一致所造成的结果。为获得扫描系统在不同位置的探测效率，我们以均匀的空气作为标准进行 LIBS 探测，典型结果如图 5(a) 所示 (无海水喷雾)。从图中可以看出，0°~180° 范围内的探测效果要明显优于 180°~360°，探测最大值出现在 90° 位置，最小值则出现在 230°~270° 之间。由于所进行的探测效率评估是在均匀空气中进行的，因此，获得的分布结果在图示上理应更接近一个严格的圆形。造成如此现象的原因，应该是硬件安装或光路调节过程中所产生的误差。基于此，为提升探测结果的准确性，需要对每个探测位置处的探测效率进行相应的校正，具体流程如下：(1) 将所有探测位置处获得的空气元素探测强度 (N, H, O) 分别利用强度最大值对每一探测点进行强度归一化处理，分别为 I_N , I_H 和 I_O ；(2) 将归一化后三种元素的光谱信号强度进行平均作为系统探测效率值，即 $(I_N + I_H + I_O) / 3$ ；(3) 考虑到三种元素在空气中实际为均匀分布，各元素应该

浓度相同，即探测到的光谱强度应该近似，探测效率值的差异是由系统误差所造成的，故以探测效率值的倒数作为校正系数，即为探测效率系数 C_{oe} 。最终，将所获得探测效率系数与环形扫描结果相乘得到校正后的分布数据，具体如图 5 (b) 所示。结果表明，即使在 100 mm 的短扫描半径下，喷发源位置依然能够被准确地定位于 250° 位置处。同时，还可将高浓度区域锁定为 220°~280° 范围。因此，通过探测效率校正后，我们成功地获得了规则的圆形扫描结果，更使得 LIBS 环形扫描探测只在喷发源的具体方位有着明显的探测响应。

3 结论

提出一种简单的结构使得 LIBS 能够完成类似“雷达”的元素环形扫描探测。实验评估结果表明，所搭建系统能够在 360° 全角度范围、三种不同扫描半径 (100/250/300 mm) 下，准确地锁定目标范围以及具体的方向角位置，在功能上具备

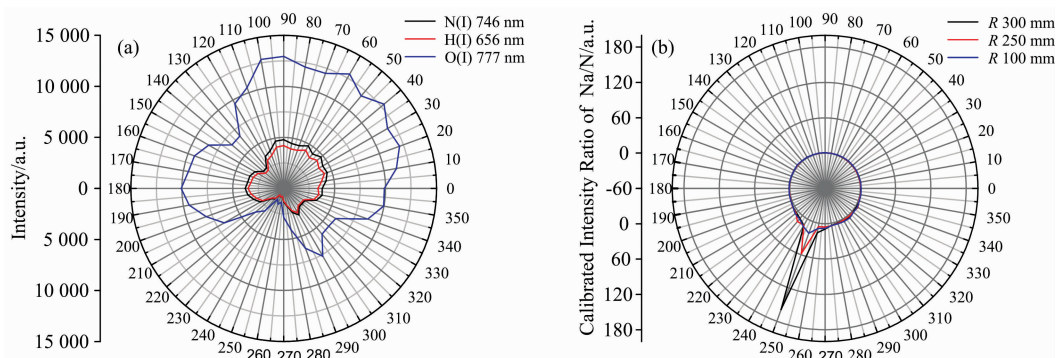


图 5 扫描半径为 300 mm 下 N, H, O 元素的环形探测结果 (a) 和经强度校准后的 Na/N 强度比例分布图 (b)

Fig. 5 Intensity distribution of N, H, O under the scanning radius of 300 mm (a) and the calibrated intensity distribution of Na/N (b). Each point was averaged by 10 individual measurements

了元素寻源的能力。但获得的探测结果必须经过必要的数据校正, 具体包括了“信号浮动校正”和“探测效率校正”两方面, 前者是探测过程中的误差校正, 后者是系统硬件误差的校正。本工作作为 LIBS 技术的一种新尝试, 期望可为“远程 LIBS 技术”发展提供一些帮助^[13]。在此基础上, 发展的硬件系统可望通过与望远镜对接升级完成大面积扫描覆盖, 并通

过电动旋转台的引入用以实现全程的自动扫描, 在此基础上, 配合纵向的竖直平移, 将能够实现圆柱状的三维式扫描分析。在后期的工作中我们将针对一些特定的污染物质进行应用验证, 真正实现污染物寻源的功能。此外, 所搭建系统的机械结构也可应用于其他的光谱技术, 例如拉曼光谱、荧光光谱等。

References

- [1] Fortes F J, Laserna J J. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(12): 975.
- [2] Gaudiuso R, Dell'Aglio M, Pascale O D, et al. *Sensors*, 2010, 10(8): 7434.
- [3] Hahn D W, Omenetto N. *Applied Spectroscopy*, 2010, 64(12): 335A.
- [4] Xin Y, Sun L X, Yang Z J, et al. *Frontiers of Physics*, 2016, 11(5): 115207.
- [5] Sun L, Yu H, Cong Z, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 112: 40.
- [6] Sancey L, Motto-Ros V, Busser B, et al. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6065.
- [7] Piñon V, Mateo M P, Nicolas G. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2013, 48(5): 357.
- [8] Hakala T, Suomalainen J, Kaasalainen S, et al. *Optics Express*, 2012, 20(7): 7119.
- [9] Targ R, Kavaya M J, Huffaker R M, et al. *Applied Optics*, 1991, 30(15): 2013.
- [10] Liu D, Zheng Z, Chen W, et al. *Optics Express*, 2019, 27(8): A481.
- [11] Williams K, Olsen M, Roe G, et al. *Remote Sensing*, 2013, 5(9): 4652.
- [12] Yuan Y, Yang S, Xing D. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(2): 023702.
- [13] Fortes F J, Moros J, Lucena P, et al. *Analytical Chemistry*, 2012, 85(2): 640.

A Circular Scanning System of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Tracking the Element Distribution

LAN Yun-jiao, LU Yuan* , GUO Fei, GUO Jin-jia, ZHENG Rong-er

Physics Department of Information Science and Engineering College, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a rapid method for elemental analysis with significant advantages of sample-less, in situ, non-contact, multi-element detection, etc., and it has been widely applied in many research fields. In this work, LIBS was employed to develop a system for circular scanning, which can obtain the location of the high concentration region of elements according to the distribution acquired from the detection results of scanning. Based on this, an effective, fast and real-time method was provided for environmental anomaly monitoring, pollution source tracking and even mineral exploration. A simple structure was brought in that system to enable 360-degree scanning via rotating optics, not moving the entire system. The position or the orientation of the high concentration region (source) could be tracked by referencing the element distribution, which is related to the signal intensity of LIBS detection. In order to verify the concept of LIBS circular scanning and to evaluate the detectability of the system, seawater fog rich in elements of potassium, calcium, sodium, magnesium was used for the sample to simulate the source eruption. And detection of 360-degree scanning was carried out to evaluate the detection response with an interval of 10 degrees. Experimental results showed that the source position or orientation could be found accurately by following elements distribution, while necessary calibration was required to correct the detection result. The correction procedure includes two aspects: correction of fluctuant data and detection efficiency. The former is used to reduce the signal instability in the process of LIBS detection, mainly through the selection of internal reference elements to modify the signal fluctuation. The latter aims to reduce the errors in the detection process resulting from the installation and debugging and modify the acquisition efficiency of each scanning position according to the detection results in the even atmosphere. The corrected annular scanning data showed that the system could accurately obtain the location of “eruption source” with a large scanning radius (250 and 300 mm). In addition, the exact orientation of the area with a high concentration of elements can be found at a distance from the eruption location with a short scanning radius (100 mm). Therefore, it is suggested that LIBS could be functioning as a “radar” for circular scanning. The distribution of elements obtained through LIBS detection can accurately confirm the exact position of the source by identifying the high concentration region, so as to achieve the purpose of target source tracking.

Keywords LIBS; Circular scanning; Elemental distribution; Source tracking

(Received May 4, 2019; accepted Oct. 21, 2019)

* Corresponding author