

激光诱导击穿光谱技术在气体检测中的研究综述

何亚雄¹, 周文琦¹, 柯川², 许涛^{1*}, 赵勇^{1,2}

1. 福建师范大学物理与能源学院, 福建 福州 350117

2. 西南交通大学超导与新能源研究开发中心, 四川 成都 610031

摘要 随着工业技术的发展, 气体检测领域对在线检测仪器及检测技术的要求越来越高, 气体成分在气体流动时会发生复杂变化, 通常的检测手段傅里叶变换红外光谱技术 (FTIR)、光腔衰荡技术 (CRDS)、电化学传感等往往不能满足检测要求或仅对局部区域检测。激光诱导击穿光谱 (LIBS) 作为一种新兴的原子发射光谱分析技术, 得到光谱分析领域研究者的广泛重视与研究。LIBS 技术具备多元素同时检测、非侵入式、实时在线以及无需样品特殊制备等技术优势, 已应用于固体、液体和气体的检测。在环境恶劣、干扰较大的气体制造及检测领域 LIBS 技术能够实时准确地进行检测。介绍了 LIBS 技术基本原理并描述等离子体物理特性的两个参数等离子体温度及等离子体电子数密度, 针对 LIBS 技术在气体检测领域中的应用, 从通过原子谱线强度比分析燃料的当量比、燃料混合气燃烧产物的气体组分、工业制造中作为保护气的氮气及稀有气体、温室气体和新能源气体的检测, 以及与之相关的 LIBS 实验装置及实验方法的改进与优化等 6 个方面介绍了 LIBS 技术应用于气体检测领域的近些年国内外进展。对气体检测领域激光诱导击穿光谱研究的前景进行了展望。

关键词 激光诱导击穿光谱; 等离子体; 气体检测; 定量分析

中图分类号: O433 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2681-07

引言

自 1980 年 Cremers 和 Rzdziemski 将激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 技术应用于土壤中元素的分析之后^[1], LIBS 技术被作为极具发展潜力的一项光谱化学分析技术用于气体、固体、液体等多类型物质元素的检测, 在科研及工业领域得到广泛和实际应用。由于脉冲激光仅通过光学光路系统即可引入样品表面, 且样品预处理要求简单甚至无需样品制备, 因此具备非侵入以及实时快速在线元素检测性能, 特别针对痕量元素的监测同样具备重要的技术优势。在气体分析领域, 国内外学者更是积极探索 LIBS 技术用于气体组分元素的定性分析与定量分析, 在等离子体演化特性研究、燃烧诊断、燃烧系统中气态组分检测、氢燃料纯度监测、温室效应气体监测与评估, 以及高纯气体中的微量惰性气体监测等领域均取得重要进展。对近几年 LIBS 技术应用于气体检测领域的研究成果进行了总结。

1 LIBS 技术基本原理

LIBS 技术的基本原理是借助光学光路系统将脉冲激光聚焦于样品表面、并与样品相互作用, 当样品表面的脉冲激光功率密度大到足以产生等离子体时 ($\sim 10^9$ W), 脉冲激光前沿快速地加热、消融、蒸发激光焦点处的样品材料。此时, 激光聚焦光斑区域内的原子、分子以及样品微粒吸收激光能量, 发生多光子电离产生等离子体。在激光脉冲作用结束后, 伴随等离子体的向外膨胀, 等离子体温度逐渐降低, 同时等离子体中处于激发态的原子和离子从高能级跃迁到低能级或基态, 释放出特征频率的光, 形成相应的原子和离子特征发射谱线。根据这些特征发射谱线的波长, 以及元素含量与特征发射谱线强度的定性和定量关系, 即可获得待测样品中元素的定性和定量信息^[2]。

等离子体是一种电离度大于 0.1% 整体呈电中性的电离介质。描述等离子体物理学特性的主要参数包括等离子体激发温度 (T) 和电子数密度 (n_e)。等离子体激发温度可以用

收稿日期: 2020-01-13, 修订日期: 2020-05-02

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFE0301506) 资助

作者简介: 何亚雄, 1994 年生, 福建师范大学物理与能源学院超导与新材料应用实验室硕士研究生 e-mail: 1126481993@qq.com

* 通讯作者 e-mail: xutao_ct@aliyun.com

Boltzmann 和 Saha-Boltzmann 方法计算^[3]。当使用 Boltzmann 法时, 假设等离子体满足局部热力学平衡条件(LTE)条件, 则谱线强度^[4]可表示为

$$I_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} N_s A_{ij} \frac{g_j}{U^s(T)} \exp(-E_j/k_B T) \quad (1)$$

式(1)中, I_{ij} 为谱线强度(eV), λ_{ij} 和 A_{ij} 分别为波长(nm)和跃迁几率(s^{-1}), E_j 为特征谱线上能级值(eV), g_j 为统计权重, $U^s(T)$ 和 N_s 分别为 s 粒子的配分函数和粒子数密度(m^{-3}), h 为普朗克常数(eVs), c 为光速($m \cdot s^{-1}$), T 为等离子体温度(K), k_B 为玻尔兹曼常数($eV \cdot K^{-1}$)。对式(1)左右两边取对数可得

$$\ln \frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_j} = -\frac{1}{k_B T} E_j + \ln \frac{hcN^s}{4\pi U^s(T)} \quad (2)$$

通过式(2)可以得到纵轴为 $\ln(I_{ij}\lambda_{ij}/A_{ij}g_j)$, 横轴为 E_j , 斜率为 $1/k_B T$ 的一条拟合直线, 通过该直线的斜率即可得出等离子体激发温度 T 。

当利用 Saha-Boltzmann 法求解等离子体温度^[5]

$$X^* = \begin{cases} E_i (\text{原子}) \\ E_k + E_{\text{ion}} (\text{离子}) \end{cases}$$

$$Y^* = \begin{cases} \ln \left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_j} \right) (\text{原子}) \\ \ln \left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_j} \right) - \left(\frac{2(2\pi m_e)^{3/2} (k_B T^{3/2})}{N_e h^3} \right) (\text{离子}) \end{cases} \quad (3)$$

$$Y^* = mX^* + q_s \quad (4)$$

式(3)和式(4)中,

$$m = -\frac{1}{k_B T}; q_s = \ln \frac{C_s F}{U_s(T)}$$

首先用预估的等离子体温度代入式(3)中, 根据实验测得某元素的原子及其一价离子的多条谱线强度和相应能级, 可得到关于 Y^* 和 X^* 的直线方程, 根据该直线的斜率可算得等离子体温度, 再以该温度重新代入式(3)中计算, 如此迭代计算直到得到一个收敛的等离子体温度值。

激光诱导等离子光谱展宽的影响因素主要有自然展宽、多普勒展宽、斯塔克(Stark)展宽和仪器展宽等, 其中来自电子与粒子碰撞的 Stark 展宽占据谱线展宽的主要贡献部分^[6], 而其他的影响因素小得多, 因此多通过分析等离子体发射谱线的 Stark 展宽来计算电子数密度。谱线的 Stark 展宽 $\Delta\lambda_{1/2}$ 与电子数密度之间的关系如式(5)^[7]

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) \quad (5)$$

式(5)中, $\Delta\lambda_{1/2}$ 可以通过对谱线数据进行拟合处理得到。若考虑仪器展宽的影响, 则有

$$\Delta\lambda_{1/2} = \sqrt{\Delta\lambda^2 - \Delta\lambda_{\text{ins}}^2} \quad (6)$$

式(6)中 $\Delta\lambda_{\text{ins}}$ 为符合高斯分布的仪器展宽(nm), $\Delta\lambda$ 为处理谱线数据拟合得到的展宽(nm), ω 为电子碰撞展宽系数(\AA), 可从 Griem 文献[8]附录 III a 中查到。文献[8]给出的为特定温度下的 ω 值, 对文献中 ω 与温度进行幂函数拟合, 可以得到具体温度对应的 ω 值, 从而求出更为精细的电子数密度值。

2 实验部分

针对气体组分元素检测需求合理设计 LIBS 分析装置, 是获取优化等离子体光谱信号, 实现气体组分元素定性与定量分析的关键。图 1 为国内外 LIBS 研究者针对不同实验目标进行专门设计的典型 LIBS 实验装置, 用于元素的定性与定量分析, 以及实验条件对等离子体演化物理参数的影响研究。

图 1(a)所示为激光诱导气体等离子体实验系统^[9], 采用 1 064 nm 基频输出波长、脉冲宽度为 18 ns、脉冲能量最高为 750 mJ 的 Nd:YAG 激光器为光源, 利用可调能量衰减片与能量计对激光能量进行调节与记录。其样品室与配气系统相连接, 可进行不同压力调节, 是研究环境压力对激光诱导气体等离子体击穿光谱影响关系的典型装置。图 1(b)所示为氢气杂质监测的 LIBS 装置^[10], 采用 532 nm 倍频输出波长, 激光束通过一个 10 cm 焦距的熔融石英双凸透镜聚焦作用于管内流动氢气样品产生等离子体, 使用同类型激光收集透镜, 以同轴接收的光路设计方式对 LIBS 信号进行准直并耦合至光纤中。同轴接收的光路设计使得等离子体的激发与探测更加方便。图 1(c)为高压气室中氮气等离子体激发和演化的 LIBS 诊断与对比实验装置^[11]。采用了两种不同的激光器: 1 kHz 脉冲频率的蓝宝石飞秒激光器作为激发源(脉冲激光波长 800 nm, 脉冲宽度 100 fs, 脉冲能量 $5 \text{ mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$)和波长为 532 nm、脉冲宽度 10 ns、脉冲能量为 $1 000 \text{ mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$ 的 Nd:YAG 激光器作为激发光源, 用于高压氮气的 fs-LIBS 和 ns-LIBS 测量对比实验。图 1(d)所示为甲烷和氮气混合气体检测的装置^[12], 主要采用 532 nm 输出波长、脉冲宽度为 5 ns、激光能量为 88 mJ 的 Nd:YAG 激光器为光源, 脉冲激光首先经扩束器扩束, 然后经 200 mm 焦距的凸透镜入射样品室内聚焦作用于甲烷和氮气混合气体, 产生激光诱导等离子体。利用激调 Q 开关的反馈信号触发 ICCD, 实现了激光器与 ICCD 的同步。

3 LIBS 技术在气体检测中的应用

3.1 燃料空气混合当量比

当量比(φ)是指燃料混合气中可完全燃烧量与空气的量之比, 是影响燃烧反应路径的重要参量。对当量比进行实时测量和精确控制, 在减少烟尘排放、控制 CO 等污染物种类的产生以及维持燃烧过程的稳定性等科学与工程领域具有重大的研究价值。LIBS 技术已用于测量可燃混合物的局部当量比以及污染物的浓度^[13-16]。在当量比的测定中, Mansour 等^[17]发现温度变化可引起 C, N 和 O 元素的线宽和峰强度变化, 从而影响对当量比的测量; 然而 Zimmer 等的实验结果表明, 环境温度对 LIBS 当量比测量的校准没有影响^[18]。伊利诺伊大学香槟分校机械科学与工程系 McGann 等^[19]将压力与温度的比值参数与气体密度相关联, 发现气体密度对元素特征谱线线宽以及等离子体整体发射光谱的强度会产生很大影响, 并开发了 LIBS 光谱的直接匹配方法, 可以同时

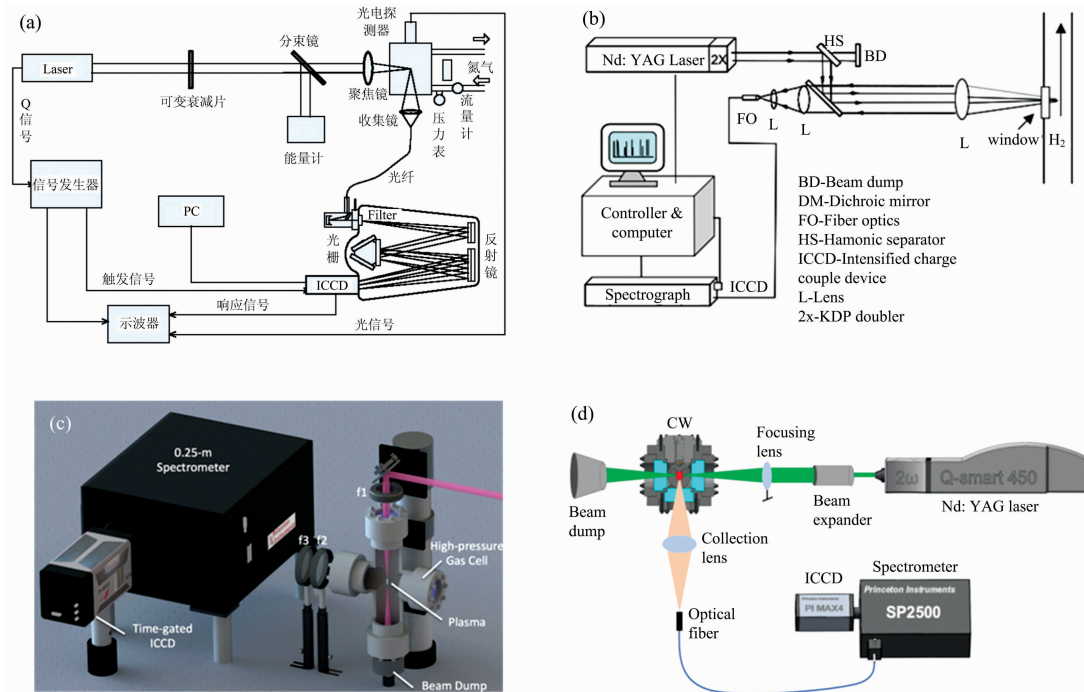


图 1 用于气体检测的 LIBS 装置示意图

(a): 激光诱导气体等离子体实验系统; (b): 氢气杂质监测的 LIBS 示意图;

(c): 检测高压气室中氮气的 LIBS 实验装置图; (d): 甲烷和氮气混合气体检测的 LIBS 示意图

Fig. 1 Schematic of experimental device for measuring gas by laser-induced breakdown spectroscopy

(a): Laser induced gas plasma experimental system; (b): LIBS diagram of hydrogen impurity monitoring;

(c): LIBS apparatus for nitrogen in high pressure gas chamber; (d): LIBS diagram of methane and nitrogen mixture gas detection

测量气体密度和浓度。

帕特雷大学化学工程与高温研究所 Michalakou 等^[20]利用 LIBS 测定了甲烷、乙烯和丙烷与空气混合燃烧的局部当量比。结果表明不同混合气中激光诱导等离子体发射光谱中 H、C 和 O 的发射谱线可用于快速准确地确定局部当量比,测得的 H_α 656.3 nm/O I 777 nm 和 C I 833.5 nm/O I 844.6 nm 元素特征峰强度比与当量比之间存在较好的线性相关性。

华中科技大学热能工程系史艳妮^[21]等设置乙烯/空气当量比为 1.6~2.4, 延迟时间为 1.31 μs 条件下, 采用 532 nm 脉冲激光, 200 mJ 脉冲能量的 LIBS 系统对乙烯预混燃烧火焰中特征元素原子谱线强度与当量比之间的关系进行了研究。实验发现, 随着当量比的增加, 燃烧混合气中 C、H 原子浓度增加, C I 247.8 nm, H I 656.3 nm 和 CN 388.3 nm 谱线强度增加, 而 O I 777.2 nm 谱线强度减小, 原因是随着乙烯流量的增加, O 原子被稀释。

3.2 燃烧诊断

煤炭、石油、天然气等碳氢燃料的燃烧是全球重要的能源动力来源方式。对碳氢燃料混合物、燃料-空气组分, 以及燃烧过程中燃烧产物和燃烧火焰的分布特性开展检测与诊断研究, 对深化燃烧机理认识、实现能源的综合高效利用至关重要。如利用 LIBS 技术获取 O/C、N/C 和 H/O 的原子丰度比值可作为燃料-空气混合的重要度量指标^[22]。目前国内外学者基于 LIBS 技术的分析与诊断优势在该领域开展

了大量探索性工作^[23-26]。

美国圣母大学航空航天与机械工程系 Hyungrok Do 团队^[27-28]利用 LIBS 技术针对甲烷-空气、乙烯-空气及其燃烧产物的元素组分分别进行分析, 重点研究了 H I 656 nm/N I 742 nm 特征峰强度比值与样品气体流速的关系。发现当流速高于 10 cm·s⁻¹ 时, H I 656 nm/N I 742 nm 的峰强度比值具有显著的稳定特征, 其平均值的波动保持在 2% 以内范围; 而流速 < 10 cm·s⁻¹ 时, H I 656 nm/N I 742 nm 峰强度比值波动变大。推测该条件下峰强度比的波动主要来自前一次脉冲激光作用的影响, 通过降低脉冲激光重复频率, 最终实现了在更低流速条件下 H I 656 nm/N I 742 nm 特征峰强度比的 LIBS 精确测量。

华南理工大学田照华、董美蓉研究团队^[29]将 LIBS 技术用于分析层流预混甲烷-空气火焰的结构。在测量火焰不同区域激光诱导击穿阈值所需脉冲激光能量与等离子体能量以及光谱特征谱线强度的基础上, 发现各参量之间存在近似的线性关系, 提出一种基于等离子体能量分布定性表征火焰温度分布的新方法。工作中结合光谱强度、等离子体能量和当量比的空间分析结果对层流预混火焰不同火焰高度下预混燃烧区和高温区的宽度和分布规律进行研究, 以等离子体能量为数据参考通过分析光谱强度的径向分布, 进一步确定了更准确的火焰前沿位置。

3.3 氮气及稀有气体中的微量气体杂质

氮气及稀有气体是广泛应用于科学、医疗及制造等领域

的重要保护气体,针对高纯氮气及稀有气体中的微量杂质进行准确快速的检测在科研和工业应用领域具有重要的意义。Xu 等^[30]研究了四种不同正压(1.03×10^5 , 1.72×10^5 , 2.41×10^5 和 3.10×10^5 Pa)条件下 200~700 nm 光谱范围 He, Ar, N₂, 空气以及 He-Ar 混合气五种气体组分等离子体的发射光谱,发现氮的等离子体发射谱线的时间演化速度最快,因此衰变时间最短,其次是氦和氩。氮中的激光等离子体在大多数波长范围内提供了最合适的连续介质,而在氮气、空气区和氦/氩混合气体中形成的激光诱导等离子体产生了明显的谱线跃迁。

McNaghten 等^[31]利用 LIBS 技术分析了包括纯氩气、氦气、氮气以及含有 1% 氩的氮气, 1% 氩的氦气, 1% 氦的氩气, 1% 氦的氮气, 以及 1% 氩+1% 氦与氮气的三元混合气体在内的总共 8 种气体组分。在选择光谱干扰小的 He I 587.56 nm, Ar I 763.51 nm 和 N I 746.83 nm 谱线进行定标分析时,发现三元混合气与氦-氮二元混合气中氮的检测限相似,分别为 46×10^{-6} 和 57×10^{-6} , 而三元混合气中的氩的检测限为 270×10^{-6} , 要远高于氩/氮二元混合气的 17×10^{-6} 和氩-氮二元混合气的 4.9×10^{-6} 。

中国科学院光电技术研究所杨文斌等利用 1 064 nm 波长, 18 ns 脉冲宽度, (150 ± 1.5) mJ 脉冲能量激光作用于氮气, 基于 N II 391.44 nm 特征谱线研究了激光诱导氮气等离子体的时间演化规律^[32]。并对高纯 Ar 和 N₂ 中痕量 O₂ 进行了检测,发现氩气和氮气中氧体积分数的检测限分别为 31×10^{-6} 和 41×10^{-6} , 氩气氛围下可获得更好的氧含量检测限^[9]。

3.4 温室气体

温室气体检测在全球气候变暖的影响效应研究中占据重要地位。不同温室气体造成温室效应的强度以及作用的持续时间不同,目前具有全球温室效应潜在贡献效应的几种温室气体主要包括二氧化碳,甲烷,氟氯烃以及氮氧化物等。基于装置简单且可实时在线检测的优点,20 世纪 80 年代 LIBS 技术便已应用于温室气体的研究。1983 年加利福尼亚大学洛斯·阿拉莫斯国家试验室 David A. Cremers 等^[33]利用 15 ns 脉冲宽度,脉冲能量为 95~100 mJ 的基频波长 Nd:YAG 激光器在大气压下测定了含 CCl₂F₂, CClF₃, SF₆ 污染空气组分中的氯和氟。在 2 μs 延迟时间条件下,得到氯的检测限为 8×10^{-6} , 氟的检测限为 38×10^{-6} , 相对标准偏差 RSD 为 8%。

密西西比州大学清洁能源技术研究所 Dikshit V 等^[34]使用波长为 532 nm, 脉冲宽度为 8 ns, 脉冲激光能量为 180 mJ 的 Nd:YAG 激光器,利用 LIBS 技术选取实验脉冲能量为 145 mJ 对大气中 CO₂ 进行了测量,根据 C I 247.85 nm 强发射谱线进行定标,结果得到了 36×10^{-6} 的检测限,相对标准偏差为 3.6%,校准曲线线性拟合度 R² 达到了 0.99。

有研究将纯度为 99.99% 的 CO₂ 和 N₂ 以不同配比制备混合气体,开展了 CO₂ 组分浓度的 LIBS 定标实验研究。由于激光作用下 CO₂ 解离产生的 C 原子会和 N 原子发生重组反应生成 CN,在采用多元回归分析法建立 CO₂ 定量分析曲线时,充分考虑了 CN 分子谱线对 CO₂ 定标结果的影响,线

性拟合度达到 0.978,实现了混合气中 CO₂ 的 LIBS 定量检测目标。

3.5 新能源氢气

作为未来清洁能源的氢气可为燃料电池以及火箭发动机提供燃料,正得到世界各国的研究与重视,而且氢的同位素氘、氚更是用于聚变能源的重要燃料。LIBS 作为一种非侵入式、实时在线多元素同时检测的技术,在高纯氢气中的微量气体杂质检测领域正引起人们重视。

印度尼西亚 Maju Makmur Mandiri 基金会 Koo Hendrik Kurniawan 等^[35]在重量比为 1:1 的液态水和重水(D₂O)的混合蒸气中通入氦气,在常压下利用 LIBS 技术获取了氦、氢、氘的特征发射谱线,对两种不同氢流量下氦、氢、氘发射谱线的时间演化特性进行了系统分析。在 5 L·min⁻¹ He 流量下,发现在 0.5 μs 处观测到的 Hα 和 Dα 发射谱线之间有很大的重叠,而 3.5 μs 的延迟时间时可以识别出这些发射谱线的间隔,5.5 μs 延迟时间下则可以完全分辨出这些谱线。在 0.5 L·min⁻¹ He 流量的情况下也发现了类似的现象,但与前一种情况相比,发射强度低,寿命更短。该项工作通过对延时时间的控制,提高了光谱分辨率。

佛罗里达大学机械与航空航天工程系 Ball 等^[36]利用 1 064 nm 波长、脉冲宽度为 8 ns 的脉冲激光开展了氢气实时监测的方法研究。一种是使用 100 mJ 脉冲激光直接作用于样品气流产生激光诱导击穿光谱;另一种是,选择将不锈钢作为衬底,使用 55 mJ 脉冲激光在不锈钢衬底表面产生激光诱导等离子体,最终利用该等离子体实现了对气体流进行扩展式等离子体取样。两种方法中,气态等离子体和在不锈钢表面引发的等离子体都产生了 H I 656.28 nm 氢发射谱线,并且与气流中氢的含量表现出良好的信号线性。两种方法的检出限相似,体积分数约为 20×10^{-6} ,而扩展式的等离子体取样所需脉冲激光能量更低。

4 LIBS 技术在气体检测中的改进与优化

激光诱导击穿光谱分析技术涉及脉冲激光与物质、以及脉冲激光与等离子体之间的相互作用,而且激光诱导微等离子体具有瞬态演化和不均匀等特征。环境气体氛围包括气体的种类以及压强等,是影响等离子体演化以及等离子体光谱特征的重要因素。随着环境压力的改变,等离子体的尺寸、电子数密度、特征谱线强度以及入射激光能量的吸收比例都会发生变化^[37-39]。一般来说,气体环境氛围下的固体样品分析,最佳信号强度通常在 655~1 333 Pa 压力左右观测到^[40],在这个较低的压力范围内,气体原子或分子具有更大的平均自由路径,导致较少的碰撞展宽和较窄的峰^[41]。Nick Glumac 等^[42]发现在 0.01~0.1 MPa 压力范围内,随着压力的降低,等离子体的大小,电子数密度,峰值发射强度以及等离子体对入射激光能量的吸收比例均显著降低。

双脉冲激光激发样品是 LIBS 技术中一个有效的光谱增强方法。第一个脉冲激光激发产生的等离子体仍处于膨胀过程,粒子数密度以及碰撞频率较低。使用第二束脉冲电磁场作用于激发粒子,通过逆韧致辐射进行再激发和再加热^[43],

可以改变等离子体的动力学特征, 增强目标粒子信号, 从而提高测量的灵敏度^[44-45]。美国圣母大学航空航天与机械工程系 Lydia Wermer 等^[46]以空气为样品研究了双脉冲激光诱导击穿(DPLIB)光谱在静止大气中的时空演化特征, 将脉冲间隔为 30~100 ns 和脉冲能量为 10~30 mJ 的 DPLIB 与总能量相同的单个激光诱导击穿进行了比较, 发现采用总能量为 20 mJ 的 DPLIB 模式, 第二脉冲具有 60%~70% 的能量吸收效率, 而 20mJ 的 SLIB 能量吸收效率为 55%, 与 DPLIB 的第一脉冲具有相同的能量吸收效率。

受气体中悬浮颗粒影响引起等离子体产生初始位置的差异、等离子体本身形状与大小的变化、以及等离子体吸收激光能量比例的不同, 使得利用 LIBS 技术用于气体物质分析时, 产生信号的波动要比用于固体样品分析产生信号的波动更强^[47-50]。提高 LIBS 光谱信号的稳定性对于气体中痕量元素的检测尤为重要。由于空间约束可更好地稳定等离子体的形状和位置, 通过进一步减小光谱信号的波动, 可以将信号增强 100~1 000 倍^[51]。清华大学清华-BP 清洁能源中心 Yin 等^[52]应用圆柱形空间结构来减少 LIBS 技术用于环境空气分析信号的波动; 借助等离子体图像分析, 进一步设计了碗状结构来提高信号的稳定性与信号强度, 氮、氧光谱信号强度波动的 RSDs 可分别减小至 2.97% 和 3.94%, 80 组氮氧平均信号波动的 RSDs 分别达到了 0.28% 和 0.35%。

Hsu 等^[53]研究了高压氮气中 fs-LIBS 和 ns-LIBS 的信号强度水平和稳定性的差异。发现当压力从 0.1 MPa 增加到 4 MPa 时, ns-LIBS 光谱信号强度的波动 RSD 增大了 5 倍, 而 fs-LIBS 却仍保持良好的稳定性, RSD 值在 10%~17%。西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室 Wang 等^[54]通过对压力和激光脉冲宽度的控制, 提高了气相 LIBS 分析的

检出限。在利用纳秒和皮秒脉冲激光诱导产生低压气体等离子体用于气体中汞的测定时, 以空气中产生 NO 分子峰强度为内标, 通过 $I_{\text{Hg}}/I_{\text{NO}}$ 建立定标方程, 获取了 Hg I 253.7 nm 用于评估空气中 Hg 的检出限。使用脉冲宽度为 35 ps 皮秒激光器, 在 700 Pa 下获得 $I_{\text{Hg}}/I_{\text{NO}}$ 信号增强 10 倍以上, 检测限体积分数提高到 0.03×10^{-6} 的分析水平。

5 总结与展望

综述了利用发射光谱测定等离子体参数从而表征激光诱导气体等离子体的实验装置与实验研究进展, 包括对军工、尖端科学、医疗、照明、制造等领域中作为重要保护气体的氮气及稀有气体的研究, 新能源领域中氢气的研究, 温室效应中的二氧化碳和氟氯烃气体研究以及对燃料当量比的测定和对燃烧的诊断。在多领域中不同的等离子体存在时间演化快、空间分布不均匀等问题, 结合双脉冲 LIBS、空间约束、fs-LIBS 等光谱信号增强技术和对 LIBS 技术应用于气体检测改进与优化, 其稳定性与检测精度得到了极大的提升。

激光诱导击穿光谱作为一种原子发射光谱技术。利用高能脉冲激光直接作用于气体产生激光诱导等离子体, 对等离子体中激发态的粒子发出的元素特征谱线采集和分析即可获得目标气体中元素的种类和含量信息, 可应用于各类气体的检测。尽管与固体样品检测相比较, 受到气体中的漂浮粒子、气体等离子体信号的稳定性、环境气体组分和压强等因素的影响, 其信号波动可能更大, 但随着国内外研究者们对 LIBS 光谱信号增强的深入研究, LIBS 技术将会成为气体检测领域的一个炙手可热的技术。

References

- [1] Protopopov V. Practical Opto-Electronics. Berlin: Springer, 2014.
- [2] DUAN Yi-xiang, LIN Qing-yu(段忆翔, 林庆宇). Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Its Application(激光诱导击穿光谱分析技术及其应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2014. 8.
- [3] Artru M-C, Brillat WÜL. JOSA, 1974, 64(8): 1063.
- [4] Aguilera J A, Aragon C. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2004, 59(12): 1861.
- [5] Konjević N, Lesage A, Fuhr J R, et al. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2002, 31(3): 819.
- [6] Le Drogoff B, Margot J, Chaker M, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 987.
- [7] Miziolek A W, Palleschil Schechter V. Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Cambridge University Press, 2006.
- [8] Griem H R. Principles of Plasma Spectroscopy. New York: Cambridge University Press, 1997.
- [9] YANG Wen-bin, LI Bin-cheng, HAN Yan-ling, et al(杨文斌, 李斌成, 韩艳玲, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2017, 44(10): 281.
- [10] Eseller K E, Yueh F Y, Singh J P. Applied Physics B, 2011, 102(4): 963.
- [11] Hsu P S, Patnaik A K, Stolt A, et al. Applied Physics Letters, 2018, 113(21): 214103.
- [12] Zhang Z, Li T, Huang S. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2019, 155: 24.
- [13] Mansour M S, Imam H, Elsayed K A, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(10): 1079.
- [14] Zhang S, Yu X, Li F, et al. Optics and Lasers in Engineering, 2012, 50(6): 877.
- [15] Kammermann T, Merotto L, Bleiner D, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2019, 155: 79.
- [16] Hsu P S, Gragston M, Wu Y, et al. Applied Optics, 2016, 55(28): 8042.
- [17] Ferioli F, Buckley S G. Combustion and Flame, 2006, 144(3): 435.
- [18] Zimmer L, Yoshida S. Experiments in Fluids, 2012, 52(4): 891.

- [19] McGann B, Carter C D, Ombrello T, et al. *Combustion and Flame*, 2015, 162(12): 4479.
- [20] Michalakou A, Stavropoulos P, Couris S. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(8): 081501.
- [21] SHI Yan-ni, LOU Chun, FU Jun-tao, et al(史艳妮, 娄春, 傅峻涛, 等). *Research and Exploration in Laboratory(实验室研究与探索)*, 2019, 38(2): 54.
- [22] Sturm V, R Noll, *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6221.
- [23] Kotzagianni M, Couris S. *Chemical Physics Letters*, 2013, 561: 36.
- [24] Lancaster E D, McNesby K L, Daniel R G, et al. *Applied Optics*, 1999, 38(9): 1476.
- [25] Jiping L, Keqiang C, Xiaobo Z, et al. *Energy Procedia*, 2015, 75: 2409.
- [26] Yao S, Xu J, Zhao J, et al. *Energy & Fuels*, 2017, 31(5): 4681.
- [27] Do H, Carter C D. *Combustion and Flame*, 2013, 160(3): 601.
- [28] Do H, Carter C D, Liu Q, et al. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(2): 2155.
- [29] Tian Z H, Dong M R, Li S, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 136: 8.
- [30] Xu N, Majidi V. *Applied Spectroscopy*, 1993, 47(8): 1134.
- [31] McNaghten E, Parkes A, Griffiths B, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(10): 1111.
- [32] YANG Wen-bin, ZHOU Jiang-ning, LI Bin-cheng, et al(杨文斌, 周江宁, 李斌成, 等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2017, 66(9): 95201.
- [33] Cremers D A, Radziemski L J. *Analytical Chemistry*, 1983, 55(8): 1252.
- [34] Dikshit V, Yueh F Y, Singh J P, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 68: 65.
- [35] Kurniawan K H, Lie T J, Suliyanti M M, et al. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(10): 103303.
- [36] Ball A, Hohreiter V, Hahn D. *Applied Spectroscopy*, 2005, 59(3): 348.
- [37] Nozari H, Rezaei F, Tavassoli S H. *Physics of Plasmas*, 2015, 22(9): 093302.
- [38] Patnaik A K, Y Wu, P S Hsu, et al. *Optics Express*, 2018, 26(20): 25750.
- [39] Wu Y, Gragston M, Zhang Z, et al. *Combustion and Flame*, 2018, 198: 120.
- [40] Abdulmajid S N, Lie Z S, Niki H, et al. *Applied Spectroscopy*, 2010, 64(4): 365.
- [41] Scott J R, Effenberger A J, Hatch J J. *Influence of Atmospheric Pressure and Composition on LIBS*, in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Berlin: Springer, 2014. 91.
- [42] Glumac N, Elliott G. *Optics and Lasers in Engineering*, 2007, 45(1): 27.
- [43] Glumac N G, Elliott G S, Boguszko M. *AIAA Journal*, 2005, 43(9): 1984.
- [44] Mao X, Zeng X, Wen S B, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7-8): 960.
- [45] Wermer L, Lefkowitz J K, Ombrello T, et al. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(4): 5605.
- [46] Wermer L, Lefkowitz J K, Ombrello T, et al. *Plasma Sources Science and Technology*, 2018, 27(1): 015012.
- [47] Hohreiter V, Ball A, Hahn D. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(10): 1289.
- [48] Radziemski L J, Cremers D A. *Spectrochemical Analysis Using Laser Plasma Excitation*. Marcel Dekker, New York, 1989.
- [49] Chen Y L, Lewis J, Parigger C. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2000, 67(2): 91.
- [50] Leela C, Bagchi S, Kumar V R, et al. *Laser and Particle Beams*, 2013, 31(2): 263.
- [51] Wang Z, Yuan T, Hou Z, et al. *Frontiers of Physics*, 2014, 9(4): 419.
- [52] Yin H, Hou Z, Yuan T, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(4): 922.
- [53] Hsu P S, Patnaik A K, Stolt A J, et al. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(21): 214103.
- [54] Wang Z Z, Deguchi Y, Kuwahara M, et al. *Applied Spectroscopy*, 2013, 67(11): 1242.

Review of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Gas Detection

HE Ya-xiong¹, ZHOU Wen-qi¹, KE Chuan², XU Tao^{1*}, ZHAO Yong^{1, 2}

1. School of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China

2. Center for Superconducting and New Energy Research and Development, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

Abstract With the development of industrial technology, the requirements of online detection instruments and detection technology in gas detection are becoming higher and higher. Due to the complex changes in gas composition during gas flow, common detection methods such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Cavity ring-down spectroscopy (CRDS), and Electrochemical sensors often cannot meet the detection requirements or only Local area detection. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), as an emerging atomic emission spectroscopy analysis technology, has received extensive attention and

research from researchers in the field of spectral analysis. LIBS has been applied to detect solids, liquids and gases because of its advantages of simultaneous detection of multi-elements, non-invasive, real-time on-line and no special preparation of samples. LIBS technology can accurately detect in the fields of harsh environments and high interference gas manufacturing and detection. The present paper introduces the basic principle of LIBS technology and two parameters describing the physical properties of plasma. For the application of LIBS technology in the field of gas detection, This paper introduces the recent development of LIBS technology in the field of gas detection at home and abroad from the following six aspects: Fuel equivalent ratio, the gas composition of fuel mixture combustion products, nitrogen and a rare gas, greenhouse gas and new energy gas detection, as well as related LIBS experimental equipment and experimental methods improvement and optimization. Finally, the prospect of laser-induced breakdown spectroscopy in the field of gas detection has prospected.

Keywords LIBS; Plasma; Quantitative analysis; Gas Detection

(Received Jan. 13, 2020; accepted May 2, 2020)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者，本刊要求作者重写，这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文，要求言简意明、确切地论述文章的主要内容，**突出创新之处**。
2. 应拥有与论文同等量的主要信息，包括四个要素，即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素，例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下，英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围，以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据，如检测限、相对标准偏差等；结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
3. 句型力求简单，尽量采用被动式，建议经专业英语翻译机构润色，与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。
4. 摘要不应有引言中出现的内容，换言之，摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论，不得简单重复题名中已有的信息；不用非公知公用的符号和术语；不用引文，除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号，除相邻专业的读者也能清楚地理解外，在首次出现时必须加以说明，例如用括号写出全称。