

·激光技术·

激光诱导等离子体光谱法在土壤检测中的应用

田 丰, 刘俊杰

(东北电子技术研究所, 辽宁 锦州 121000)

摘 要: 激光诱导等离子体光谱法可用于检测土壤中重金属离子的有效含量。概述了等离子体受激发射光谱的基本原理, 设计了实验仪器。激发光源采用半导体固体激光器, 采用光谱仪做接收, 得出所选取的土壤中金属离子谱线, 对照标准金属离子谱线图, 比较出土壤所含的重金属离子含量, 从而判断土壤是否受到污染。实验证明了该方法对于土壤检测的可行性。

关键词: 土壤; 激光; 等离子体

中图分类号: O433.5⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2012)05-0032-04

Application of Laser-induced Breakdown Spectroscopy in Soil Detection

TIAN Feng, LIU Jun-jie

(Northeast Research Institute of Electronics Technology, Jinzhou 121000, China)

Abstract: Laser-induced breakdown spectroscopy can be used to detect the effective content of heavy metal ions in soil. The basic principle of emission spectrum from excited plasma is summarized. And the experiment apparatus are designed. A semiconductor solid state laser is used as an excitation light source and a spectrometer is used as a receiver. The spectrum lines of metal ions in selected soil are obtained. Compared with spectrum line graphs of standard metal ions, the content of heavy metal ions in soil is obtained. Whether the soil is polluted or not is determined. The experiments prove that the method is feasible to be used in soil detection.

Key words: soil; laser; plasma

激光诱导等离子体光谱法(laser induced breakdown spectroscopy)是激光技术和光谱技术互相结合的一种元素探测方法, 基于原子发射光谱和激光等离子体发射光谱的元素分析技术, 可以进行任意物理状态(固、液、气)物质的非破坏性、非侵入性、多元素同步探测, 对微量成分含量检测十分有效。利用激光诱导等离子体光谱法检测物质成分是一个重要的应用领域, 其中, 对激光烧蚀固体表面而诱导的等离子体的研究已引起人们的极大兴趣, 在薄膜激光溅射技术、同位素激光富集技术、激光痕量分析技术、表面可蚀和改性以及非晶纳米晶化等研究中都涉及到激光诱导等离子体问题^[1]。

近年来, 随着经济全球化的快速发展, 环境污染和生态破坏日益严峻, 严重影响到人类的健康和生

存, 其中重金属元素对环境的污染和破坏作用尤为严重(特别是Pb、Cd、Hg、Cu及其复合污染最为突出)。重金属是一类毒性很大的无机污染物, 它的特殊性在于不能被土壤微生物降解而从环境中彻底消除, 当其在土壤中积累到一定程度时, 就会对土壤—植物系统产生毒害和破坏作用, 对作物生长、产量和品质均有较大的危害, 使耕地减少, 特别是它们还能被作物富集吸收, 进入食物链, 具有损害人类健康的潜在危险, 并且由于世界环境污染的日益严重, 土壤质量出现了大面积退化的现象, 引起了国内外许多研究学者的高度重视。利用激光诱导等离子体技术对土壤中金属等离子体的特征进行研究和描述, 对于建立检测土壤中重金属元素含量的有效方法和提高耕地质量来说具有可操作性。

1 理论与研究

激光诱导等离子体的形成过程是一个相当复杂的过程,与许多因素密切相关,人们多采用改变实验条件的方法(诸如不同的激光波长、脉宽、能量、靶材料、环境气体的种类与气压以及其他因素)对靶的烧蚀速率、产物平均动能和产物光辐射规律等进行了大量的研究。而高能脉冲激光束汇聚于物质表面,在极短时间内使汇聚点处的微量物质蒸发、气化和原子化后发生多光子吸收效应,即原子和分子吸收两个或两个以上的光子而电离,电离出的电子在激光电场下加速,与其他原子发生碰撞使物质进一步电离,形成高温高压的等离子体。等离子体中被激发到高能态的粒子在衰变过程中辐射出等离子体光谱,把这些谱线收集起来作高分辨率的光谱分析,就可以提取各种元素的原子谱线和离子谱线:各种元素都具有与其对应的原子谱线和离子谱线,通过分析原子谱线和离子谱线的波长就可以确定元素的种类,这就是激光诱导光谱探测技术的工作机制^[2]。

图1为等离子体能级示意图,能级分为3个区域:在原子的电离能以上的区域为能量连续区,对应电子的自由能级;接近电离能的下方为一准连续区,主要是由于stark效应使得原子与离子的能级展宽、能级发生重叠所致,等离子体温度越高,电离程度越大,准连续区就越宽;在准连续区域以下对应的则是粒子的束缚能级。等离子体中的束缚—束缚跃迁产生元素的特征光谱,束缚—自由跃迁产生连续谱线。

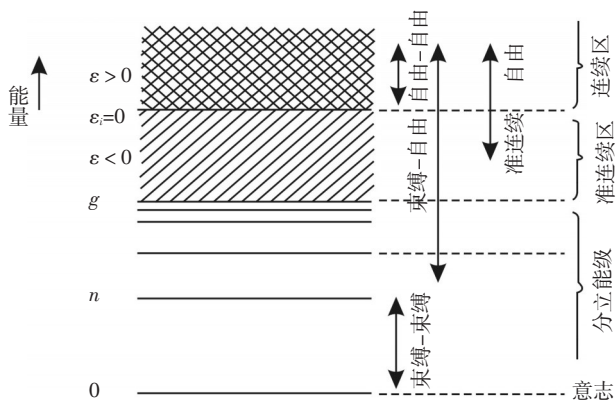


图1 等离子体能级示意图

原子只能较长久地停留在一些稳定状态(简称定态)。原子在这些状态时,不发出也不吸收能量;各定态有一定的能量,其数值是彼此分割,即能量的

量子化,已经用弗兰克—赫兹实验所证实。

当电子从一个定态跃迁到另一个定态而发射或吸收辐射时,辐射的频率是一定的。如果用 E_1 和 E_2 代表二定态的能量,辐射的频率 ν 决定于如下关系^[3]

$$h\nu = E_2 - E_1 \tag{1}$$

原子能级的布局数由波尔兹曼(Boltzmann)分布来描述,元素对应谱线的强度表达为

$$I_{\lambda}^{ki} = N_s A_{ki} \frac{g_k e^{-(E_k/kT)}}{U_s(T)} \tag{2}$$

式中, λ 为电子在两个能级 E_k 和 E_i 之间跃迁产生的谱线波长; N_s 为粒子 S 的粒子数密度; A_{ki} 为这条谱线的跃迁几率; g_k 为 K 能级的简并度; k 为波尔兹曼常数; T 为等离子体的温度; $U_s(T)$ 为分布函数。元素种类与能级间跃迁产生的谱线波长 λ 对应,谱线信号强度与元素的含量(对应粒子数密度 N_s) 具有一定的量化关系,这是 LIBS 分析物质元素成分和含量的基本依据^[4]。

2 实验分析

用激光诱导等离子体光谱法检测土壤中金属离子的有效含量,从而判断土壤是否受到重金属污染^[5]。

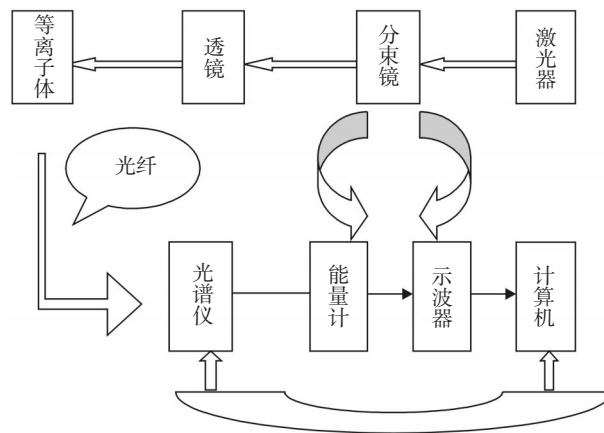


图2 实验装置图

图2是激光诱导等离子体研究土壤中金属离子含量的实验装置布局图。激发光源采用半导体固体激光器,采用光谱仪做接收。由于激光器工作时的发热量很大,容易引起激光输出的不稳定,所以一般采取水冷却,使工作物质保持在恒定的温度。从激发光源为 Nd:YAG 调 Q 激光器(激光波长 1 064 nm,

脉冲宽度 10 ns, 频率 10 Hz) 射出的脉冲激光经透镜汇聚在待测样品上(可在聚焦平面内移动)并产生等离子体, 分束镜反射的激光被接收作为示波器的触发信号。等离子体的发射光谱通过光纤导入光谱仪^[6], 进而由光纤端面直接接收并传送到计算机里, 光纤微调架放在光具座上, 可垂直于靶表面移动, 从而实现距靶面不同距离处的测量。接收到的光被转换为电信号后输入示波器, 依样品情况, 在大约 300 ns 后各个光谱线开始在连续谱中出现。由于高的电子密度, 这些谱线因 Stark 效应而加宽。当等离子体膨胀和冷却时, 电子与离子的复合减少了发射谱线的

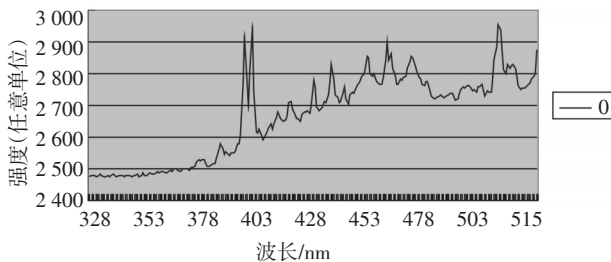


图3 激光诱导土壤等离子体谱线图
(320 ~ 510 nm 范围内的光谱)

加宽, 因此出现了最佳的时间, 有利于采集高质量发射谱。这个时间大约在等离子体产生后的 1 ~ 5 μs , 然后从示波器上读出发射光谱的时间、强度、波形等诸多信息。激光的能量则显示在能量计上。此次实验测得的激光器的工作电压为 740 V, 激光输出能量为 401 mJ。

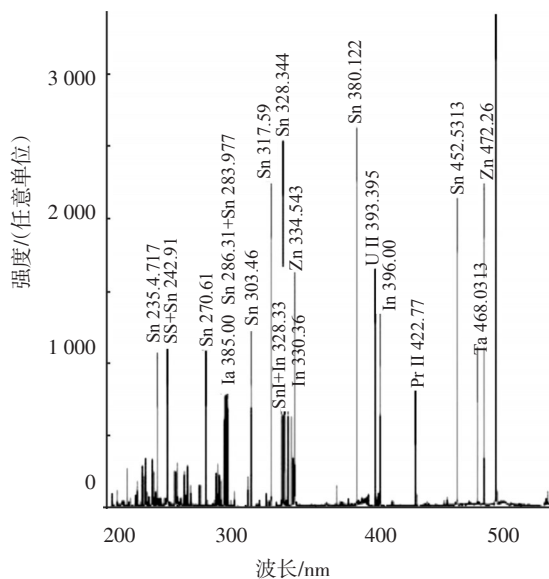


图4 部分可识别金属离子谱线图

图3为实验得出的激光诱导土壤等离子体谱线图(320 ~ 510 nm 范围内的光谱谱线图中每一个峰值波长就对应一种金属离子, 通过光谱仪的应用软件内所包含的元素发射特征谱线数据库识别重金属元素(图4中包含部分可识别金属离子谱线), 及其与标准金属离子谱线对照, 可以看出所测土壤样本中含有多种重金属离子, 其中包括汞、铜、铅、铬等对人体有害的重金属离子^[7]。

需要指出的是, 待测样品的形状、激光脉冲稳定性、透镜与样品之间的距离^[8]、环境气压等因素都会影响检测结果^[9], 使测得的金属离子谱线与谱线图不同, 有待科研工作者进行深入研究。

3 结束语

激光诱导等离子体光谱探测是激光诱导技术的核心, 随着激光器件和光谱探测器件技术水平的不断提高, 国外激光诱导等离子体光谱技术已经在环境监测、矿业开采、生物医学、国家安全等领域得到实际应用。在 20 世纪 80 年代, 美国的一家实验室 Los Alamos National Laboratory 的工作人员首先发现了此项技术, 并将其应用于物质的化学分析。可是该技术并没有在美国国内引起多少反响, 反而其他许多国家却对此表现了很大的兴趣。在 9·11 恐怖袭击后, 美国军方开始将该技术应用于各种安检, 快速检测分析疑似爆炸物。初步的试验结果表明, 该技术不但在这方面大有用武之地, 甚至还能快速分辨其他分析技术不能分辨的几种相近的炭疽热病毒。美国其他的研究机构(如 Miziolek)还将该技术应用于持续检测地铁系统空气的成份^[10]。这次实验尝试性地用激光照射土壤, 从而对所取土壤样品的激光诱导等离子体光谱进行了探测, 得到了等重金属元素对应的具有特征性的离子谱线, 证明了这种探测方法的可行性, 激光等离子体光谱分析是一项新兴物质成分、浓度分析技术, 具有实时性、快速性、消耗样品质量少, 可用于远距离、非接触式分析样品等特点, 有着广泛的应用前景。与其他物质成分分析技术相比, 激光诱导等离子体光谱分析方法简单易行, 不需要复杂的样品制备过程, 有希望实时实地快速监测土壤环境质量, 对于耕地修复和提高粮食安全性具有重要的意义。

参考文献

- [1] 储焰南,之己.激光诱导等离子光谱[J].光电子技术与信息,1995,8(2):32-34.
- [2] 生佳根,徐荣青,陆建,等.激光等离子体发射光谱的测试与分析[J].江苏科技大学学报,2005,19(6):57-60.
- [3] 刘东江,王建伟.原子光谱和能级的表示符号[J].新疆师范大学学报,2007,26(4):55-61.
- [4] 鲁先洋,徐国伟,费腾,等.金属材料的激光诱导等离子体光谱法成分分析的实验研究[J].量子电子学报,2011,28(1):1-5.
- [5] 徐国伟,鲁先洋,费腾,等.激光诱导等离子体光谱仪实验装置的构建[J].分析仪器,2010(4):7-11.
- [6] 徐国伟.激光诱导等离子体光谱仪的研制[D].合肥:中国科学技术大学,2010:1-63.
- [7] 于洪星,舒嵘,马德敏,等.基于激光诱导光谱技术的元素识别方法[J].红外与毫米波学报,2007(1):52-55.
- [8] 陈金忠,赵瑞书,魏艳红,等.透镜与样品之间距离对激光等离子体辐射特征的影响[J].光谱学与光谱分析,2005,25(10):159-162.
- [9] 张延惠,宋一中.气压对激光诱导等离子体辐射特征的影响[J].量子电子学报,1999(6):237-241.
- [10] 刘佳,高勋,段花花,等.激光诱导击穿光谱技术研究的新进展[J].激光杂志,2012,33(1):7-9.

(上接第16页)

这些阻碍因素对于其有效应用具有重要意义。

4 结束语

文中对光电桅杆的分类、特征、应用现状、关键技术、存在问题、发展趋势进行了系统的探讨。为光电桅杆在工程中的实际应用提供了一定的参考。

参考文献

- [1] <http://www.sino-winner.com/gezhongshengjiangganbijiao.htm>, 2006-06-13.
- [2] http://www.deagel.com/Ground-Sensors/Stalker_a001232001.aspx, 2006-12-09.
- [3] http://geroh.org/chinese/3931839029/3931839029_115.html, 2012-04-01.
- [4] <http://www.gs.flir.com/>, 2012-08-11.
- [5] <http://www.mgkj.com/detail.asp?t=2&id=12&ptypeid=8,2009-11-06>.
- [6] <http://www.shengjianggan.com/>, 2012-02-14.
- [7] <http://b2b.mainone.com/trade/05/28/40/5284035.htm>, 2012-12-04.
- [8] <http://www.tlchangtian.com/chanpin.aspx?id=29>, 2009-01-23.
- [9] 陈兆兵,王兵,庄昕宇.桅杆型光电探测系统总体可靠性分配与校核研究[J].长春理工大学学报,2012(2):24-28.
- [10] 陈立学,刘宇,李瑞峰.车载升降桅杆系统的关键技术思考[J].应用光学,2009,30(2):117-190.
- [11] George R. Armstrong Dual waveband MWIR/visible 3-axis stabilized sensor suite for submarine Optronics Masts[J], SPIE, 3436,676-684.

《光电技术应用》期刊网站简介

《光电技术应用》期刊网站的网址为：<http://www.gdjsyy.com>。网站设有：期刊介绍、资质荣誉、编委会、版权声明、征稿简则、征订启事、联系方式等栏目。通过上述栏目，作者与读者可对期刊基本情况和编辑部工作有进一步了解。

为方便作者投稿，网站设立了期刊的投稿指南及论文格式模板。投稿指南从文章的题名、摘要、引言、结语、参考文献等几个部分提出对所投稿件(文章)的要求、编写方法、应注意的问题等，供作者参考。论文格式模板以本刊一篇已发表的文章为例，对刊载文章的体例、格式及部分基本要求进行了较为详细的说明(采用红色说明文字)，以节省文章编辑修改时间，提高录用的时效。

《光电技术应用》期刊的电子邮箱为：nloe@vip.163.com。热诚欢迎广大作者踊跃投稿。