

铅的单脉冲 LIBS 定量光谱检测与比较

陆茵菲¹, 金鑫¹, 张贵忠^{1, 2}, 姚建铨^{1, 2}

1 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072

2 天津大学光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300072

摘要 单脉冲激光诱导击穿光谱技术(single shot, LIBS)是一种在国际上被广泛使用的物质及元素检测技术,具有快速、准确、无需样品制备等诸多优点。为了满足单脉冲 LIBS 的实验要求,实验用激光器的选取是非常重要的,它直接关系到诱导激光的强度以及脉冲宽度的大小,而这些又对实验结果产生深刻的影响。因此,选取正确的激光器,是单脉冲 LIBS 成功的关键。正是基于这个目的,比较了不同波长、不同激光能量的激光脉冲作用下,纯铅发射光谱的定量变化,对于单脉冲 LIBS 中激光器的选取有着很好的借鉴意义。

关键词 单脉冲激光诱导击穿光谱; 铅; 定量检测

中图分类号: O433.4 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1332-04

引言

铅(Pb),原子序数为82,是一种有毒的金属物质。它可以破坏人,尤其是儿童的神经系统,并使人的血液和大脑紊乱。具有毒性的铅通常通过食物或水源的污染使人中毒,也有可能人在接触被铅污染过的土壤及油漆时发生铅中毒^[1]。

单脉冲 LIBS(single shot laser induced breakdown spectroscopy),即单脉冲激光诱导击穿光谱技术,是一种快速、准确、近乎无损、无需样品制备的物质及元素检测技术,与普通的 LIBS 技术相比,具有更加快速、对样品破坏更小等优点,因此成为近几年来国际上 LIBS 检测的一个新的发展方向,在人类生产、生活的方方面面都有着广泛的应用。目前其主要的应用领域有文物鉴定^[2, 3]、爆炸物检测^[4, 5]、金属及其合金检测^[6, 7]、材料科学^[8, 9]、生物医学^[10, 11]、环境监测^[12, 13]、燃烧和触媒转换器检测^[14, 15]、法医学等方面^[16, 17]。

单脉冲 LIBS 技术的基本原理为:利用脉冲激光(单脉冲能量通常在几十到几百毫焦)和聚焦透镜,使被测样品表面的一小部分在激光的焦点处发生气化并被激发,产生等离子体;等离子体中由于原子或离子所发射的光,一部分由光谱仪收集,并由光谱仪进行分光;随后,经由光谱仪输出的发射光谱信号由探测器进行采集和记录,并由电子元件进行分析,最终显示出光谱结果。

本文使用不同波长、不同能量的激光器,对单脉冲 LIBS 产生的纯铅样品的发射光谱进行定量比较,主要比较了相同波长、不同能量的单脉冲激光对铅定量分析的影响;不同波长、相同能量的单脉冲激光对铅定量分析的影响,以及不同能量、相同波长的双光束脉冲激光对铅定量分析的影响,这对于 LIBS 定量检测有着重要的意义。

1 铅的单脉冲 LIBS 定量检测实验

1.1 实验装置介绍

实验装置如图1所示。激光源为国产 Nd:YAG 激光器,其泵浦源为脉冲氙灯(双灯),激光输出脉宽为 10 ns,谐振腔的振荡波长 1064 nm,最大单脉冲能量为 500 mJ,在谐振腔内装有电光调 Q 装置,脉冲重复频率为 5 Hz。通过调节

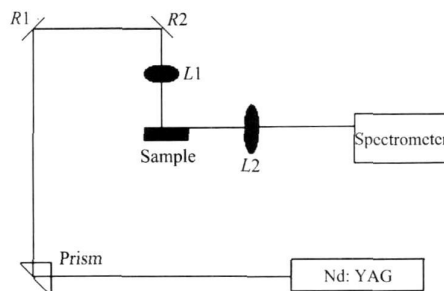


Fig 1 Experimental setup of laser induced breakdown spectroscopy

收稿日期: 2010-06-28, 修订日期: 2010-09-20

基金项目: 天津市科委基金项目(07JCYBJC06100), 国家自然科学基金项目(40674100)和国家重点基础研究发展计划项目(2007CB310403)资助

作者简介: 陆茵菲,女,1985年生,天津大学精密仪器与光电子工程学院硕士研究生 e-mail: lyf_tju@gmail.com

使激光器始终工作在近基模,即高斯模 TEM_{00} 。原因在于高斯模式的激光方向性好、能量密度高、衍射损耗小,不会因为模式的增高而将能量分配在高阶模式上,导致激光能量的分散。

本文使用的光谱仪为天津港东 WDG-8 型光栅光谱仪,并利用 CCD 对光谱数据进行采集和转化。根据美国标准计量局(NIST)的数据^[8],我们可以得知在 CCD 的接收范围内,即 300~900 nm,相对强度为 1 000 的高强度谱线只有位于波长 405.8 nm 处的一条,我们就将这个位置的发射光谱作为定量比较铅发射光谱的标准谱线。

此外,在我们的实验中,激光诱发等离子体的持续时间为一个到几个毫秒^[19];而天津港东 WDG-8 型光栅光谱仪的 CCD 探测器的积分时间为 53 ms。不仅如此,我们的激光重复频率通常在 10 Hz 以下。这就意味着激光脉冲之间的时间间隔要远远大于 CCD 的积分时间;而 CCD 的积分时间又能保证每一次 CCD 分析的结果是对一次完整的等离子产生、湮灭过程的记录,从而证明了实验设备进行单脉冲 LIBS 实验的可行性。但是值得注意的是,由于实验设备所限,我们很难捕捉到与激光器相一致的同步触发信号,因此虽然在理论上能够保证是单脉冲 LIBS 实验,但在实际中,只能是对单脉冲 LIBS 实验的一种近似。

1.2 实验结果及讨论

在这一节中,我们以纯铅样品在不同波长、不同能量激光作用下,LIBS 发射光谱变化,来深入探讨单脉冲激光对铅发射光谱的定量影响。

1.2.1 相同波长、不同能量的单脉冲激光对铅定量分析的影响

在单脉冲 LIBS 中,脉冲之间的差异使得最终得到的发射光谱往往缺乏代表性。因此,单脉冲 LIBS 作为定量检测的手段,是有其局限性的。为了减少这种差异对实验结果的影响,本文采用多次测量取平均值的方法,以 10 次的结果平均得到一个发射光谱结果。下面所有的发射光谱图都是这样获得的。

图 2 描绘的是在相同环境下,波长为 1 064 nm 的激光,激光能量在 107, 139.2, 171.5 mJ 时,铅发射光谱的强度变化。从图中可以看出,随着激光脉冲能量的增强,铅的发射光谱的强度也在增长,其对应的相对能量分别为 687, 734, 839。

1.2.2 不同波长、相同能量的单脉冲激光对铅定量分析的影响

在 LIBS 研究领域,除了利用单波长的单脉冲激光进行 LIBS 以外,还有许多研究小组利用两个波长的脉冲激光进行双波长单脉冲 LIBS 实验。单脉冲 LIBS 的目的是为了使检测过程更加快速。对样品破坏的更少;双波长 LIBS 的目的是为了使等离子体激发更充分,光谱结果更好。如图 3 所示,当激光总能量 107 mJ 相同时,波长为 1 064, 532, 1 064+532 nm 的激光,其对应的铅发射谱的相对强度依次为 687, 662, 1012。

由此我们发现两条规律:当不同的单脉冲激光之间进行

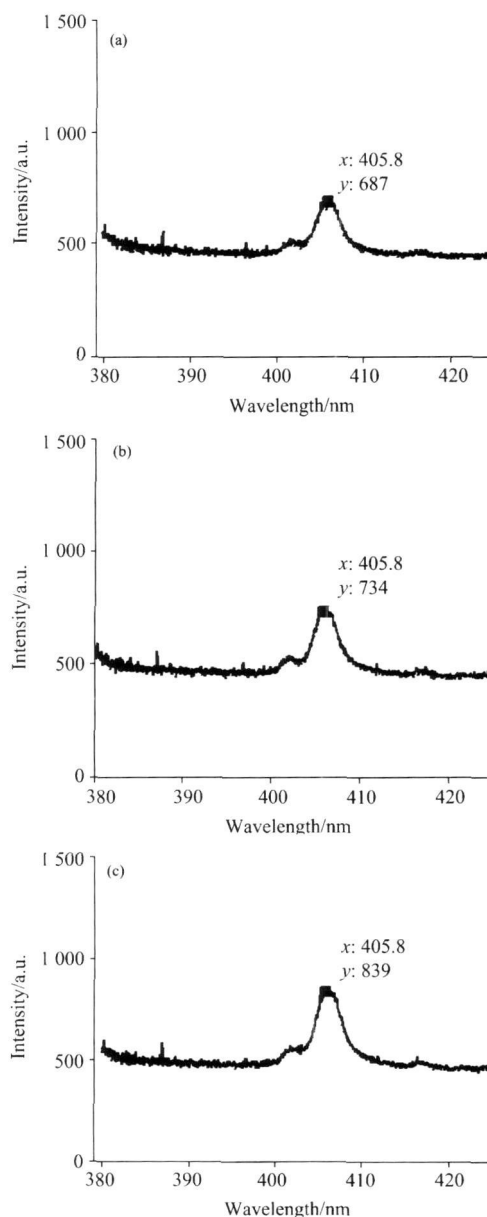


Fig 2 Emission spectra of Lead from laser pulse with the same wavelength and different pulse energy

Emission spectroscopy of lead from (a): 1 064 nm/107 mJ; (b): 1 064 nm/139.2 mJ; (c): 1 064 nm/171.5 mJ single pulse laser

比较时,1 064 nm 激光的发射光谱强度要高于 532 nm 激光的发射光谱强度;当单一波长脉冲激光与具有两个波长的脉冲激光进行比较时,任何一种单一波长脉冲激光的发射光谱强度都没有两个波长同时作用的双光束脉冲激光产生的发射光谱强度高。

1.2.3 不同能量的双波长脉冲激光对铅定量分析的影响

从上节的讨论可以得知,双波长脉冲激光的 LIBS 发射光谱要强于单脉冲 LIBS 发射光谱。那么不同能量的双波长脉冲激光的发射光谱变化又如何呢?在这一小节,我们将比较能量分别为 107 和 171.5 mJ 的双脉冲激光下,纯铅样品发射光谱的变化情况。

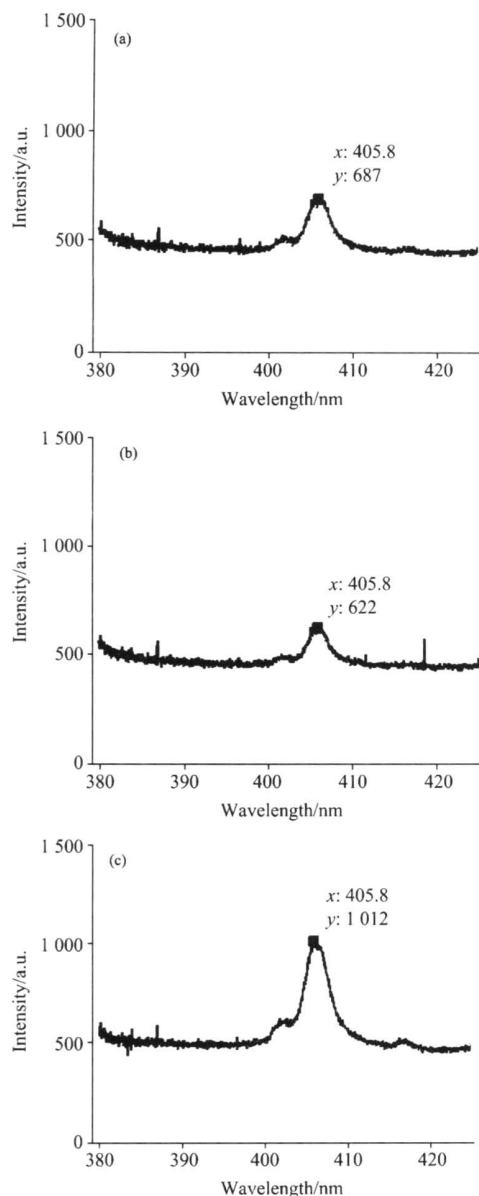


Fig 3 Emission spectra of Lead from laser pulse with the same pulse energy and different wavelength

Emission spectroscopy of lead from (a): 1 064 nm/ 107 mJ; (b): 532 nm/ 107 mJ and (c): 1 064+ 532 nm/ 107 mJ single pulse laser

如图 4 所示, 能量为 107 mJ 的双光束脉冲激光产生的发射光谱强度比 171.5 mJ 的双光束脉冲激光产生的发射光谱强度低, 即波长相同, 能量不同的双光束脉冲激光产生的发射光谱与同等条件下单脉冲时发射光谱变化规律相同。

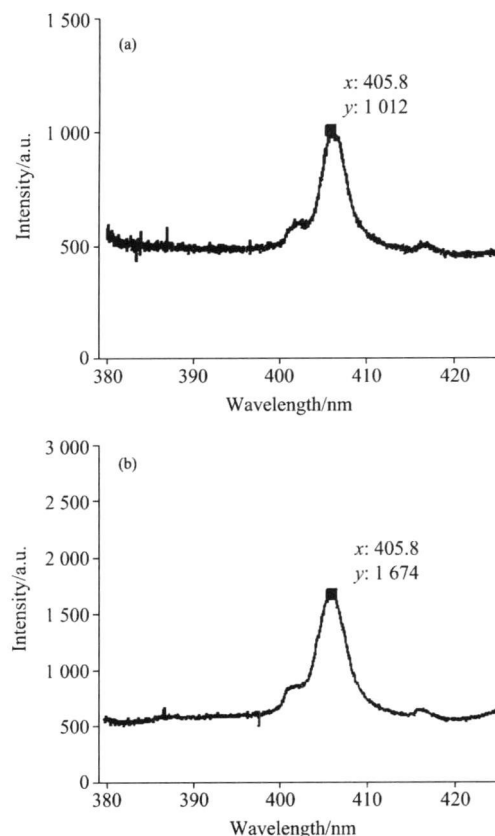


Fig 4 Emission spectra of Lead from two wavelength single pulse laser with different total pulse energy

Emission spectroscopy of lead from two wavelength single pulse laser with total pulse energy (a): 107 mJ and (b): 171.5 mJ

2 结 论

本文利用试验设备, 比较了不同波长、不同脉冲能量的激光器对单脉冲 LIBS 铅检测的发射光谱的定量影响, 结果表明, 双波长共同作用的单脉冲 LIBS 比单一波长的单脉冲 LIBS 产生的发射光谱强度更强。

References

- [1] Howard H. American Journal of Public Health 1991, 81(8): 1070.
- [2] Acquaviva S, Giorgi M D, Marini C, et al. Appl. Surf. Sci., 2005, 248: 218.
- [3] Osticioli I, Wolf M, Anglos D. Appl. Spectrosc., 2008, 62: 1242.
- [4] Harmon R S, De Lucia F C. Proc. SPIE, 2005, 5794: 92.
- [5] Lopez Moreno C, Palanco S, et al. J. Anal. At. Spectrom., 2006, 21: 55.
- [6] Osticioli I, Wolf M, Anglos D. Appl. Spectrosc., 2008, 62: 1242.
- [7] Pandhija S, Rai A K. Pramana Journal of Physics, 2008, 70: 553.
- [8] Acquaviva S, D'Anna E, De Giorgi M, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2006, 61: 810.
- [9] Aragon C, Madurga V, Aguilera J A. Appl. Surf. Sci., 2002, 197-198: 217.

- [10] Galiova M, Kaiser J, Novotney K, et al. Appl. Phys. A, 2008, 93: 917.
- [11] Galiova M, Kaiser J, Novotny K, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2007, 62: 1597.
- [12] Harmon R S, De Lucia F C, McManus C E, et al. Appl. Geochem., 2006, 21: 730.
- [13] Hahn D W, Lunden M M. Aerosol Sci. Technol., 2000, 33: 30.
- [14] Ferioli F, Puzinauskas P V, Buckley S G. Appl. Spectrosc., 2003, 57: 1183.
- [15] Ferioli F, Buckley S G. Combust. Flame, 2006, 144: 435.
- [16] Dockery C R, Goode S R. Appl. Opt., 2003, 42: 6153.
- [17] Taschuk M, Tsui Y, Fedosejevs R. Appl. Spectrosc., 2006, 60: 1322.
- [18] Fuhr J R, Wiese W L. NIST Atomic Transition Probability Tables, CRC Handbook of Chemistry & Physics, 77th Edition, D. R. Lide, Ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1996.
- [19] Cremers D A, Radziemsk L J. Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd: UK, 2006. 3.

Element Detection by Single Shot Laser Induced Breakdown Spectroscopy of Lead

LU Yir fei¹, JIN Xin¹, ZHANG Guo zhong^{1, 2}, YAO Jian quan^{1, 2}

1. College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. Key Laboratory of Optoelectronics Information and Technical Science, Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract Single shot laser induced breakdown spectroscopy (single shot LIBS) has become one of the most important branches of material detection. The present article mainly focuses on analysis of the emission spectra of lead by quantitative methods. In the experiment, both qualitative and quantitative analysis are made to detect the content of lead in different material using single shot LIBS with Q-switched Nd:YAG lasers whose pulse width is 10ns. In quantitative analysis, detections of the emission lines of pure lead with different pulse energies: 107, 139.2 and 171.5 mJ and different wavelengths: 1064, 532 and 1064/532 nm are made. Spectra under three conditions (1: same wavelengths and different pulse energies for single pulse lasers; 2: same pulse energy and different wavelength for single pulse lasers and 3: same wavelengths and different pulse energies for double pulse lasers) are acquired and compared.

Keywords Single shot LIBS; Lead; Quantitative analyses

(Received Jun. 28, 2010; accepted Sep. 20, 2010)