

激光等离子体光谱分析技术的发展现状

张晓萍, 陈金忠*, 郭庆林, 怀素芳, 魏艳红

河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002

摘要 综述了近几年来应用激光等离子体光谱分析技术在不同领域所取得的研究成果, 包括利用激光诱导击穿光谱学(LIBS)和激光诱导等离子体光谱学(LIPS)方法对固体样品(如金属合金、土壤、混凝土、矿物、化石、药品等)、液体样品(溶液、纯净水、液体喷射流等)和气体样品(大气、纯净气体、水蒸气和气溶胶等)中物质成分和相关特性的分析研究, 以及在其他方面的研究应用; 讨论了影响检测性能的因素, 如激光波长、脉冲能量、功率密度、环境气氛、外加电场、样品表面涂层以及样品材料性能等对分析精确度和检出限的影响; 对一些改进的实验装置及方法也进行了简单介绍。激光等离子体光谱分析技术的发展, 为许多科学和应用研究创造了方便和快捷的有利条件, 对科技进步有深远影响。

关键词 激光诱导等离子体; 光谱分析技术; 元素检测

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)03-0656-07

引言

以激光与物质相互作用为基础的激光诱导等离子体光谱分析技术的发展较迅速, 越来越受到人们的关注。这种方法的特点是样品处理简单, 分析速度快; 需要样品量小, 近似无损分析; 配合光纤技术应用, 可实现远距离遥测; 在难溶物质分析方面也显示了, 方法的优越性。本文就激光等离子体光谱分析技术应用于各类样品成分检测, 以及影响检测性能的因素进行了综述。

1 实验装置

激光等离子体光谱分析装置一般由激光器、样品室、光谱仪、光探测器和计算机组成。实验系统初始化后, 将高功率激光聚焦到样品表面产生高温和高密度等离子体, 等离子体辐射经过透镜(或者光纤)传输进入光谱仪, 由光探测器接收, 数据传输到计算机绘制图谱进行分析。基本实验装置如图1所示。

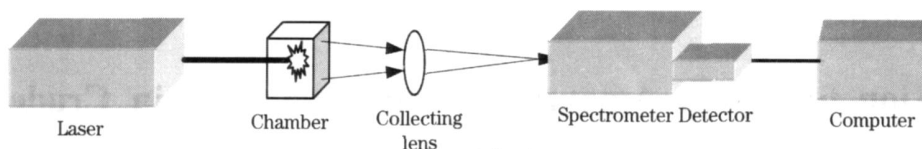


Fig 1 Schematic diagram of experimental setup

2 激光等离子体光谱分析技术应用

激光等离子体光谱分析方法具有高检测灵敏度, 可实现在线检测, 能够进行物质的快速定性定量分析等优点, 已经在许多研究领域得到了证实, 如: 土壤分析^[1-3]、冶金和采矿工业^[4,5]、珍藏艺术品^[6]、陶瓷制品分析^[7]、组织器官分

析^[8-11]和制药行业^[12-15]等。近年来, 所谓激光诱导击穿光谱学(LIBS)和激光诱导等离子体光谱学(LIPS)等光谱技术所适用的样品范围越来越广, 不仅对固体样品, 对气体和液体样品中物质成分的分析也取得了可喜成果。

2.1 固体样品分析

赵书瑞^[16]等利用高能钨玻璃激光器(1 064 nm, 0.7 ms, 25 J)激发诱导金属等离子体, 在 0.43×10^5 Pa的氩气条

收稿日期: 2006-11-06, 修订日期: 2007-02-22

基金项目: 河北省自然科学基金项目(A2006000951)资助

作者简介: 张晓萍, 女, 1982年生, 河北大学物理科学与技术学院在读硕士研究生

*通讯联系人 e-mail: kandy_2001@163.com

件下,参照标准样品对光谱标钢中 Mn, Ni, Ti 元素和标样铝(LC4-715)合金中 Zn 元素进行定量分析,测得相对标准偏差(RSD)分别为 5.95%, 4.78%, 5.21% 和 3.75%, 相对误差均小于 5%。Cravetchi^[177] 等用钛-蓝宝石飞秒脉冲激光器(800 nm, 130 fs, 0.1~60 μJ)在标准大气压下空气环境中激发诱导铝等离子体,研究了微等离子体发射谱、激光脉冲能量对检出限的影响以及最佳信噪比(SNR),并用光学电子扫描显微镜观察了烧蚀坑的直径和形貌;用基于 LIBS 的光谱化学微量分析法测量了 Al(2024)合金中的微量元素 Mn 和 Mg,并绘制了样品表面沉积物的分布图。在实验中常会出现样品元素含量和谱线强度不成比例的问题, Pershin^[181] 等分析认为是由于在加热-熔化-蒸发阶段样品成分选择蒸发的原因,于是提出一种新的利用 LIBS 进行合金定量分析的方法。以青铜作为样品,经过校正等离子体光谱,使物质中元素浓度与校正谱线强度成比例,也阐述了选择分析谱线的标准。

Yamamoto^[191] 等利用声-光 Q 开关 Nd:YAG 激光器(1 064 nm, 150 ns, 10 mJ, 6 kHz),基于 LIBS 方法对钢铁、土壤和尘埃等样品进行分析,钢铁中微量重金属元素 Cr, Cu, Mn, Ni 和非金属元素 Si 的检出限在 0.11%~0.24% 范围内;土壤中 Ba 和 Sr 的检出限分别为 296 和 52 μg·mL⁻¹。另外, Yamamoto 等还分别利用声-光 Q 开关和光-电 Q 开关 Nd:YAG 激光器激发产生等离子体,对等离子体的温度、谱线及发射衰减曲线进行了比较。实验证明,长脉冲声-光 Q 开关激光器(150 ns)是分析固体样品的非常有用的激光能源,它的高输出频率(最高达 6 kHz)优点特别适用于快速测量的需要或者对大面积样品进行测量及不均匀样品的平均测量等。

Mateo^[20] 等通过直线聚焦 Nd:YAG 激光(532 nm, 5 ns, 33 mJ)烧蚀不锈钢样品,绘制了不同等级不锈钢中夹杂物成分(Mn, Mg, Ca, Al 和 Ti)的空间分布图,以此研究材料特性。也有用上述方法绘制复杂岩石表面成分的空间分布图的报道^[21]。

Kaski^[22] 等利用 LIPS 方法在接近真空紫外光谱范围分析鉴定了石块样品中的硫化物矿石。参照黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、重晶石、方解石和白云石的光谱对含硫磺矿的岩芯样品进行分类,根据实验结果估算了样品中的矿物分布,讨论了 LIPS 方法对矿石中元素进行实地分析的可能性。

在标准气压下激发产生的等离子体中,谱线展宽和辐射强度急剧降低的现象对某些元素检测产生不利的影响,因而利用 LIBS 分析金属样品中 H 元素以及土壤样品中 C 元素的报道较少。Ball^[23] 等使用 Q 开关 Nd:YAG 激光器(1 064 nm, 8 ns, 2.5 Hz)分别输出 55 mJ 的单脉冲能量直接作用于真空中金属样品(如 Al, Cu, Mo, 不锈钢, Ti, W 等)和 100 mJ 脉冲作用于环境气体(水蒸气体积含量为 1.5%, H 含量为 1 000 μg·mL⁻¹),来检测等离子体中的 H 元素。通过分析谱线 H(656.28 nm)所得实验结果发现,两种方法测得的 H 元素检出限均在 20 μg·mL⁻¹ 左右,且金属等离子体中 H 检出限较好,也验证了用 LIBS 技术来实时监测氢气泄漏的

可行性。Kurniawan^[24] 等利用 TEA CO₂ 激光器和 Nd:YAG 激光器在减压 He 气环境下聚焦作用于不同种类的样品(如玻璃、石英和掺杂的钎合金管等),高效产生氢原子特征光谱而且谱线宽度非常窄,分析认为是选用了等离子体冲击波模型以及 H 的质量相对主靶来说非常轻的缘故。Suliyanti^[25] 等用 Nd:YAG 激光器(1 064 nm, 8 ns, 120 mJ)脉冲光束,功率密度 8 GW·cm⁻²,在减压环境下作用于不同类型的化石样品(包括印度尼西亚 Sangiran 地区发现的距今大约 4×10⁵~1×10⁶ 年的野牛角化石),利用 LIPS 技术探测到 C 和 H 元素的特征谱线,通过使用 LIBS 技术对相同化石样品采样所得实验结果相比,证明了 LIPS 在低压环境中探测 H 和 C 元素发射谱线的优越性。此实验的一个重要发现就是,激光直接烧蚀技术不能用来分析化石中的某些元素(如 Si 元素),因为在化石中 Si 被其他元素束缚着,经烧蚀后形成团簇,不能进行元素分析。为解决此问题,他们采用激光照射样品薄片(原子化的难度降低),观察到了 Si 原子的发射谱线。然而 Lie^[26] 等的实验结果证实,对样品中重金属元素进行分析时,标准气压下谱线展宽和辐射强度急剧降低的影响可以忽略不计。另外, Abdulmajid^[27] 等以高压 He 气作为环境气体,用 LIBS 基本装置(Nd:YAG 激光器:1 064 nm, 5 ns, 400 mJ)分析土壤样品中的 H 元素。实验显示,亚稳态 He 原子能被用于诱导熔化的氢原子弛豫激发,从而可以消除 Stark 展宽的影响,提高氢原子的有效激发率。

如今,年代久远的建筑物中混凝土的腐蚀老化是一个严重的问题,为延长建筑物的使用年限,对混凝土进行适当而及时的完全检查显得尤为重要。Tsuyuki^[28] 等报道了一种既独特又简便易行的利用 LIP 检测混凝土抗压强度的技术。用 Q 开关 Nd:YAG 脉冲激光(1 064 nm, 5 ns, 50 mJ, 10 Hz)分别作用于花岗岩和混凝土样品,激发产生等离子体,周围空气气压为 100 kPa,利用探测到的 Ca 396.8 nm 和 Ca 422.6 nm 两条谱线分析检验了样品的硬度。实验证明,等离子体产生振动波的波前速率与样品硬度和烧蚀原子的电离度有着密切的关系。

St-Onge^[15] 等使用 Nd:YAG 激光(1 064 nm, 5.5 ns, 150 mJ)作用于药片样品,采用 LIBS 方法通过分析镁发射谱线 517.27 或 518.36 nm(根据药品种类确定探测谱线)对药品中镁硬脂酸盐(MgSt)浓度进行了定量分析,利用内标法测得两种不同药品中 MgSt 的含量均在 0.5% 左右。该实验还发现, MgSt 深度分布轮廓与药片是辘子压制还是直接压制的过程有关。此实验证明, LIBS 技术作为分析工具对药片中成分含量和分布进行直接和快速定量分析,具有很大的发展潜力。

Grönlund^[29] 等用 Nd:YAG 激光器输出的纳秒三倍频脉冲激光(355 nm, 170 mJ, 20 Hz)远距离(60 m)作用于金属靶和矿物样品,通过计算机控制反射镜实现同轴线传输和光路正常光折变,聚焦激发等离子体来探测元素谱线,证明了利用移动雷达系统的纳秒脉冲和 LIBS 技术能够实现中等距离的遥测诊断。他们还利用该雷达系统扫描激光束对意大利公园的某一雕像进行了远距离消融清洗实验,验证了计算机控制激光远距离消融技术的可行性。

2.2 液体样品分析

林长贺^[30]等自行设计了激光等离子体光谱测量系统,测定不同浓度氯化钠溶液中 Na(589.0 nm)的谱线强度,通过元素浓度和谱线强度的校准曲线计算得出,浓度为 0.1% 的 NaCl 溶液中测量结果的相对误差最大(为 9.13%);利用该实验系统对生理盐水进行分析,测得相对误差为 2.2%,从而证明了该实验系统测量结果的可靠性。Dockery^[31]等报道了利用 LIBS 测量溶液中物质浓度的方法:在含有 Cr()和 Cr()离子的溶液中, Cr()直接通过阳离子交换被还原,滤液中的 Cr()先被还原为 Cr(),然后集中到进行第二次阳离子交换的薄膜上,这样可以对不同种类的离子进行测量。溶液中 Cr()和 Cr()分别集中到不同的薄膜上,用 -10 型 Nd YAG 激光(1 064 nm, 120 mJ)作用于样品表面,直接应用 LIBS 测量溶液中铬元素含量。实验分析得出,尽管 Cr()是在酸性溶液中被还原成 Cr()的,但不管溶液呈酸性还是碱性(pH 4~9),生成 Cr 的总量与溶液的 pH 值无关。另外,他们根据谱线的信噪比确定了脉冲的最佳延迟时间、能量密度和每次作用的脉冲个数,证明了利用 LIBS 分析含多种离子溶液中的元素含量是非常实用的方法。

Snyder^[32]等首次采用 LIBS 研究了本体溶液在高气压环境(与海洋中热泉喷口处的气压相当)下激发产生的等离子体,来探测海水溶液中第一、二主族元素(如 Na, Ca, Li 和 K)以及 Mn 和 CaOH 的检出限。实验使用 Nd YAG 激光器(1 064 nm, 5 或 9 ns, 60 mJ, 5 Hz),环境气压高于 2.76×10^7 Pa(276 bar),初步实验结果显示,气压对探测元素的辐射强度和谱线宽度有很大影响,分析认为,这些影响与激光脉冲能量和探测门宽有关。该实验也证明,利用 LIBS 技术在深海环境下对多种元素进行同时在线检测具有良好的应用前景。

齐立红^[33]等用 Nd YAG 激光器照射水靶,激发形成激光等离子体光源,产生软 X 射线-极紫外辐射。利用 MCPHERSON 247 型掠入射软 X 射线-真空紫外单色仪(光谱分辨率 = 0.075 nm, 波长扫描间隔 0.5 nm)和 AX-UV100 硅光电二极管测量 11~20 nm 波段水靶激光等离子体光源的光谱,发现在该波段测得的多条谱线均是水中氧离子的电子跃迁产生的。

Yaroshchik^[34]等给出了一种使用 LIBS 分析液体喷射流最佳聚焦情况的理论模型。使用 Q 开关 Nd YAG 激光(1 064 nm, 7 ns, 5 Hz),ICCD 探测门宽为 1 μ s,以稀释的 CaCl₂ 溶液为水样(Ca 浓度 180 μ g · mL⁻¹),以便研究聚焦情况对发射谱线的影响。研究证明,仅仅根据电子密度和等离子体温度不能充分说明激光束作用于液体喷射流的最佳聚焦能量和位置,还需要考虑与激光束相互作用的液体流的体积以及被作用区域产生等离子体的最低能量。Kumar^[35, 36]等采用双脉冲 LIBS 测量方法研究液体喷射流,并通过实验研究了稳定磁场对激光诱导击穿光谱的影响,实验发现,加入的磁场对液体样品中 Mg, Mn, Cr 和 Ti 元素的发射光谱强度都具有增强作用。

2.3 气体样品分析

李小银^[37]等利用 LIBS 对大气成分进行分析,研究了

Nd YAG 固体激光(1.06 μ m, 10 ns, 500 mJ)分别作用于标准大气压下纯氮、纯氧和过滤空气在 300~900 nm 范围采集到的谱线的异同,描述了光谱中连续谱和线状谱的基本特征,阐述了激光大气等离子体光谱分布特性以及激光等离子体光谱的时间演化和空间分布的基本特征。林兆祥^[38]等认为,氧气在激光大气等离子体衰减过程中起到重要的作用。他们利用脉冲激光(1 064 nm, 10 ns, 500 mJ)作用于一个大气压下纯氧(纯度 99.999 9%)中产生等离子体,采用延时光谱法和谱线演化法获得的时间分辨光谱来研究其时间演化特性;分析了激光氧气等离子体在衰变期间可能存在的一些物理过程及其演化特征,认为激光氧气等离子体寿命较长的主要原因是氧的吸附和去吸附过程。

Hettinger^[39]等研究了基于光散射测得的微粒总数与利用 LIBS 计算形成悬浮微粒数量的相互关系。激发光源采用 Q 开关 Nd YAG 激光器(1 064 nm, 10 ns, 275 mJ, 5 Hz),选择 Ca 的 393.37 和 396.85 nm 谱线以及 Na 的 589.00 和 589.59 nm 谱线来鉴定周围环境气体颗粒,在 5~10 min 的测量时间范围内,用这两种监测技术同时观察到了悬浮颗粒数的瞬时涨落现象,从而说明 LIBS 对于分析气溶胶及周围空气仍然是很有前途的分析技术。

Kurniawan^[24]等利用 Nd YAG 激光作用于水(H₂O)和重水(D₂O)的混合蒸汽,在标准气压环境下,He 做缓冲气体,研究氢和氘的发射光谱。实验显示,当带电粒子对 Stark 展宽的影响大部分消失时,可以在合适的延时探测时间内得到完全分辨的氢(H)和氘(D)发射光谱,谱线间隔只有 0.179 nm;该实验证明了处于亚稳能级的 He 在 H 激发过程中起到了重要作用。

3 在其他方面的研究应用

García^[40]等采用 Open-Path 激光诱导等离子体光谱法(OP-LIPS)实时监控高温烧蚀不锈钢。用伽利略望远镜使激光束聚焦长度达到 10 m,通过 Nd YAG 激光(12 ns, 1 500 mJ, 光束直径 10 mm)远距离作用于不锈钢样品产生的等离子体,分析了高温情况对防腐蚀保护层以及钢铁种类和曝光时间等因素的影响。实验发现,熔化变化层所需的脉冲数量与曝光时间平方根之间呈线性关系,与文献中描述的 off-line 热重量分析法所得结论一致,说明 OP-LIPS 是实时监控高温过程的一种吸引人的可选择办法。

Snyder^[41]等通过采用 LIBS 技术使粒级选择制取炭疽杆菌替代芽孢样品分析方法得到了发展。实验用过滤器和压力过滤屏收集样品,对柴油机排出的废气(模拟卡车驶过建筑物空气通风口的环境状况)、市区内户外气体浮质(模拟普通建筑物周围环境气体)和蛋白质气溶胶(模拟代理混合物-蓖麻蛋白和炭疽热,或被污染的炭疽热样品)进行采样,利用 Nd YAG 激光(1 064 nm, 8 ns)作用于各种样品,综合光谱分析、统计学方法和主要成分分析法等测定了样品中假阳性和假阴性物质的百分比。结果显示:取样为 0.75 m³ 的市区户外空气(约有 1.1×10^5 个芽孢),经对其中 4% 的芽孢进行分析,呈假阴性的比例为 0.04;相同体积没有芽孢的市区空

气样品中,呈假阳性的比例为 0.08。

Martinez^[42]等在外场作用下测量了环境气体中由 Nd YAG 脉冲激光诱导等离子体所产生的电场及带电体大小。使用 D-dot 型探针监控等离子体产生的瞬时场,发现等离子体场具有偶极结构且沿偏振场力矩线形排列,通过测量诱导产生的偶极力矩得到了等离子体中带电体大小。实验数据表明,在相同的时间间隔内,测得的数值比利用光学手段测得结果约大三倍,原因是空气被等离子体周围的紫外线照射电离产生了 2.6 mm 厚的电离层。

4 影响检测性能的因素

实验所用的激光器种类及相关参数对激光诱导等离子体有很大影响。Caballón^[43]等利用 Nd YAG 脉冲激光器四次谐波(266 nm)和二次谐波(532 nm)在标准气压下空气环境中作用金属靶,采用时间分辨光谱方法测定金属样品中的微量元素,发现激光波长对定量分析不锈钢样品中四种微量元素(Si, Ti, Nb, Mo)具有影响,四种元素的检出限均小于 $150 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;而当采用内标法(Fe 谱线为内标线)和时间分辨激光诱导等离子体光谱时,激光波长对分析数据(校准曲线、相关系数、线性动力学范围、分析精确度、精确数值)的影响可以忽略不计,且两波长的校准曲线呈很好的直线性。实验分析了 15 种不同地方的金属样品,测量元素的 RSD 低于 5.3%,证明激光波长对测量的准确度和精确度均有影响。李澜^[44]等利用 Nd YAG 激光(1 064 nm, 10 ns)激发金属 Cu 等离子体发现, Cu 的原子谱线和离子谱线随激光脉冲能量有不同的变化关系,单脉冲能量为 330 mJ 时,谱线强度均达最大值,在 330~370 mJ/pulse 间出现小平台,随着能量继续增加,各谱线强度减小。实验测定,随着激光能量增加, Cu 等离子体电子温度从 $1.02 \times 10^4 \sim 1.46 \times 10^4 \text{ K}$ 间近似单调递增,尔后有所下降。

环境气氛对激光诱导等离子体发射光谱的影响非常明显。很多研究已经证明,环境气压对激光诱导等离子体辐射的影响主要是由所谓“热库效应”、“阴影效应”、“约束效应”引起的。史金超^[45]等用高能量钨玻璃激光器(1 064 nm, 0.7 ms, 25 J)烧蚀 Al 靶产生等离子体,测量了 Ar 气气压在 0.1~1.0 MPa 范围内,等离子体发射光谱的谱线强度、半宽度、信背比以及等离子体的电子温度和电子密度随气压的变化。随着气压升高,环境气体的约束效应越发明显,发光粒子被限制在距中心很近的范围内,致使等离子体中心的电子密度急剧增加,粒子间的碰撞频繁,电子温度升高。唐晓闯^[46]等分别以 He 气、Ar 气、N₂ 气和空气作为缓冲气体,测定不同气压下 Nd YAG 激光(532 nm, 8 ns, 60 mJ, 10 Hz)烧蚀 Al 靶产生等离子体的时间分辨发射谱,得到了等离子体的电子密度随延时、气压的演化规律,以及电子温度的时间演化特性。实验表明:电子温度和电子密度都在激光脉冲后随时间快速衰减,直到 4 μs 以后达到一个较低水平并开始缓慢变化;在 He 气中电子密度最小,Ar 气环境中电子密度比 N₂ 气、空气和 He 气中都要大。陈东^[47]等利用准分子激光(308 nm)烧蚀低合金钢靶诱导等离子体,测量了不同气压下

氩气、氦气环境中真空中等离子体发射光谱强度,并分析其时间演化特性。结果表明:在 $5.32 \times 10^4 \text{ Pa}$ 氩气中,等离子体形成后约 6 和 10 μs 时发射谱线强度和信背比分别达到最大值。然而,Idris^[48]等在低压条件下用 TEA CO₂ 激光器烧蚀固体研究氢原子发射光谱时,发现 H 谱线的辐射强度随气压增大明显减小,这与其他元素谱线明显不同。Naeem^[49]等在研究减压条件下激光诱导等离子体发射光谱对分析锡和锌的影响时发现,在 Ne 气环境中,分析线发射强度增强,而且这些谱线激发能与 Zn 的离子化内能之和与 Ne 离子的基态能量非常接近,说明除一般碰撞激发外, Zn 原子和 Ne 离子之间的电荷转移碰撞对选择激发 Zn 206.42 nm 和 210.00 nm 谱线也产生影响。Glumac^[50]使用 NY-81-10 型连续 Nd YAG 激光器(532 nm, 7 ns, 300 mJ, 10 Hz),在 N₂ 气环境中作用于 AlN 和纳米铝颗粒混合稀释的气溶胶时发现,激发后 10~100 μs 内 AlN 辐射最强,完全可以在高度分散情况下进行分析,这在其他环境中很难观察到,原因是该实验中蒸发的 Al 附近存在高密度 N 原子,而且激发产生的等离子体温度特别高。此实验发现,气态 N 在 AlN 的形成过程中起着十分重要的作用,产生辐射的 AlN 主要是由激光脉冲激发产生的气态 N 与 Al 之间发生反应($\text{N} + \text{Al} \rightarrow \text{AlN}$)生成的。

Lithgow^[51]等利用 Q 开关 Nd YAG 激光(1 064 nm, 10 ns, 275 mJ, 10 Hz)作用于高纯度 MgCl₂ 溶液,通过比较采集等离子体发射的不同方法,研究了等离子体内粒子位置和焦点能量对单粒子 LIBS 测量的影响以及等离子体成象对粒子碰撞探测率和信号精确度的影响。结论认为:较大的等离子体成象区域改善了粒子探测率,综合整个等离子体的空间信号可以降低由于粒子位置的可变性引起的信号不稳定性。实验证明,空间分辨测量改善了单粒子 LIBS 测量的方法,信号的空间分布反映了等离子体内粒子的位置信息,优化了粒子探测率,提高了碰撞探测标准和单粒子测量的精确度,而且可以作为判定粒子是否完全蒸发的标准。

Bengoechea^[52]等利用 Nd YAG 激光(1 064 nm, 4.5 ns, 100 mJ, 20 Hz)在标准大气压下 Ar 气环境中作用于铁-镍合金,应用 LIPS 研究激光诱导等离子体认为,等离子体必须完全实现才能充分测量 Stark 展宽参数;研究了时间窗口、自吸收、熔坑尺寸和空间不均匀性对激光诱导等离子体发射谱的影响,证明了 Stark 电子宽度测量方法的精确性,支持了关于发射谱线展宽主要是 Stark 效应引起的论断。

薛思敏^[53]等使用 Q-Nd YAG 脉冲激光(1.06 μm , 10 ns)烧蚀 Al 靶产生等离子体,观测在低气压和直流电场条件下 Al 等离子体的发射光谱。实验结果表明,直流电场对 Al 原子的谱线强度有显著的增强作用,Al 原子谱线的半高全宽与外加电压基本呈线性关系,激光功率密度对各谱线强度和电子温度都有很大影响。

Naeem^[49]等认为,激光对靶物质的烧蚀是通过激光束作用于物质表面产生的热效应来实现的,所以靶材料的表面状况对激光反射率和能量耦合影响极大,从而对等离子体的辐射也产生很大影响。陈金忠^[54]等用高能量钨玻璃激光器(1 064 nm, 0.7 ms, 0~25 J)研究了金属表面涂碳层的厚度

对激光诱导等离子体辐射强度和等离子体温度的影响,通过实验数据证明:涂抹合适厚度的碳层使等离子体的半径增大,温度升高,辐射强度增强。

受激光作用的材料性能对形成等离子体也有很大影响。陈文^[55]等使用 Nd:YAG 激光(532 nm, 5 ns, 120 mJ, 15 Hz)研究了煤质特性对激光等离子体的影响。由于煤的物理化学特性(粒径、煤粉种类、煤质结构、煤质成分等)多变,不同煤质产生的激光等离子体的特性不同,从而影响 LIBS 对煤质的测量分析。实验选取 8 种具有代表性的煤种,研究不同煤种对等离子体形成以及等离子体温度的影响。结果发现:(1)不同煤化程度煤质的等离子体时间分辨光谱特性不同;(2)在相同实验条件下,煤化程度越高,等离子体温度越高;煤质成分(如水分和灰分)越高,等离子体温度越低,时间分辨谱强度下降越快。

因为实验条件的局限性且各研究工作者采用的实验条件有所不同,所以影响激光诱导等离子体检测性能的程度也不一样。为了降低不利因素的影响,很多人通过改进实验方法拓宽和发展了激光等离子体光谱分析技术。

5 光谱分析技术实验方法的改进

Abdulmadjid^[27]等证实了在标准气压环境下不能使用传统的 LIBS 设备对高沸点物质样品(如锆合金)中的 H 元素进行分析,即使用 He 气体作为环境气体也不能实现。因为激光作用于高沸点物质形成冲击波的时间比较长,被较早蒸发出来的 H 原子没有机会被延迟的冲击波激发,所以探测不到 H 元素的特征谱线。他们改进了传统的 LIBS 实验装置,采用新的诱导双激发技术用单一激光(由 Nd:YAG 激光器输出:1 064 nm, 5 ns, 100 mJ)实现了 He 等离子体与靶等离子体的同时产生,完成了对高沸点物质样品中 H 元素的分析。

Pu^[56]等利用 ArF 激光脉冲(193 nm, 15 ns, 5 Hz, 18 mJ, 12 J·cm⁻²)烧蚀溶液喷射流,产生羽烟,后用 Nd:YAG 激光脉冲(1 064 nm, 6 ns, 56 mJ, 29 J·cm⁻²)对羽烟加热,提高了等离子体温度,使分析元素 Pb 的检出限降低了 1~2 个量级。

Wormhoudt^[57]等用微芯片激光器(14 μJ, 7.8 kHz)和微

型光谱仪并采用 LIBS 方法检测钢铁中的 C 元素,他们不是通过信号强度,而是首次利用谱线参数的系统变动来测量,测得 C/Fe 质量比在 0.001~0.01 范围内的 RSD 为 4.3%,检出限为 400 μg·mL⁻¹,这比利用传统的实验系统所得结果要高一些。但传统的 LIBS 仪器设备^[58-60]比较,该实验设备中微芯片激光器、分光计和光学组件都很容易买到,它们体积小又比较便宜,适应了发展手提式 LIBS 设备的需要,只是由于该系统使用的是无门探测器,而且等离子体羽具有空间不稳定性,测量精确度和灵敏度不是很高,只适合用来做精确度要求不高的检测工作。

Albert^[61]等利用飞秒(fs)和纳秒(ns)脉冲激光分别照射钛靶(纯度为 99.9%)获得等离子体时间分辨光谱,由时间分辨图象和光谱测量方法证明,飞秒脉冲激光(620 nm, 80 fs, 3 mJ, 10 Hz)诱导等离子体具有一些特殊特征:产生的等离子体比纳秒激光(620 nm, 10 ns, 3 mJ, 10 Hz)诱导等离子体更狭窄,等离子体的密度更大;在飞秒脉冲激光诱导等离子体中发现了三种不同速度的粒子群,而在纳秒脉冲激光诱导等离子体中只发现了两种粒子群。Scaffidi^[62]等使用飞秒脉冲(800 nm, 100 fs, 10 mJ)和纳秒脉冲(1 064 nm, 5 ns, 50 mJ)组成同线激光束激发诱导等离子体,初步实验研究表明:双脉冲 LIBS 的初始光源在同线装置中增强,这很可能是由于双脉冲激光聚焦作用于样品表面而产生的原子辐射增强;原子寿命与飞秒 LIBS 辐射寿命比较一致,说明两等离子体的结合在脉冲聚焦时起了主要作用;在样品表面上方第二个最佳聚焦处($z = +2.5$ mm),原子辐射和信噪比随着空气中氮和氧原子的辐射减弱都有所提高,认为在飞秒脉冲作用形成的等离子体中,此聚焦处压强或粒子数密度的降低可能比较显著。

6 小结

综上所述,近年来在国内外光谱工作者的努力之下,激光等离子体光谱分析技术的研究取得了可喜发展。随着科学的不断进步,人们对激光诱导等离子体的认识和仪器设备的改进将不断深入,激光等离子体光谱分析技术会日臻完善,而且其应用范围也会更加广泛,有望成为鉴别和测定物质成分的重要方法。

参 考 文 献

- [1] Capitelli F, Colao F, Provenzano M R, et al. *Geoderma*, 2002, 106: 45.
- [2] Bustamante M F, Rinaldi C A, Ferrero J C. *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, 57: 303.
- [3] Lopez A J, Luque M D, De Castro. *Appl. Spectrosc.*, 2003, 57(3): 349.
- [4] Rosenwasser S, Asimellis G, Bromley B, et al. *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, 56: 707.
- [5] Harris R D, Cremers D A, Ebinger M H, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2004, 58(7): 770.
- [6] Anglos D. *Appl. Spectrosc.*, 2001, 55: 186A.
- [7] Kuzuya M, Murakami M, Maruyama N. *Spectrochim. Acta Part B*, 2003, 58: 957.
- [8] Anzano J M, Gornushkin I B, Smith B W, et al. *Polym. Eng. Sci.*, 2003, 40: 2423.
- [9] Corsi M, Cristoforetti G, Hidalgo M, et al. *Appl. Opt.*, 2003, 42: 6133.
- [10] Lucia F C De, Jr., Harmon R S, et al. *Appl. Opt.*, 2003, 42: 6148.
- [11] Morel S, Leone N, Adam P, et al. *Appl. Opt.*, 2003, 42: 6184.

- [12] Mowery M D, Sing R, Kirsch J, et al. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2002, 28: 935.
- [13] Bechard S. *Pharm. Formul. Qual.*, 2001, 3: 37.
- [14] St-Onge L, Kwong E, Sabsabi M, et al. *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, 57: 1131.
- [15] St-Onge L, Archambault J F, Kwong E, et al. *J. Pharmacy and Pharmaceutrical Sci.*, 2005, 8(2): 272.
- [16] ZHAO Shu-ru, CHEN Jin-zhong (赵书瑞, 陈金忠). *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (光谱实验室)*, 2005, 22(2): 235.
- [17] Cravetchi I V, Taschuk M T, Tsui Y Y, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, 385(2): 287.
- [18] Pershin S M, Colao F, Spizzichino V. *Laser Physics*, 2006, 16(3): 455.
- [19] Yamamoto K Y, Cremers D A, Foster L E, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2005, 59(9): 1082.
- [20] Mateo M P, Cabalin L M, Laserna J J. *Appl. Spectrosc.*, 2003, 57(12): 1461.
- [21] Rodolfa K T, Cremers D A. *Appl. Spectrosc.*, 2004, 58(4): 367.
- [22] Kaski S, Häkkinen H, Tommola J K. *Minerals Engineering*, 2003, 16(11): 1239.
- [23] Ball A J, Hohreiter V, Hahn D W. *Appl. Spectrosc.*, 2005, 59(3): 348.
- [24] Kurniawan K, Kagawa K. *Appl. Spectros. Reviews.*, 2006, 41(2): 99.
- [25] Suliyanti M M, Sardy S, Kusnowo A, et al. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98: 093307.
- [26] Lie T J, Kurniawan K H, Pardede M, et al. *Phys. J. Indones. Physical Soc.*, 2003, A5: 0220.
- [27] Abdulmajid S N, Suliyanti M M, Kurniawan K H, et al. *Appl. Phys.*, 2006, B82: 161.
- [28] Tsuyuki K, Miura S, Idris N, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2006, 60(1): 61.
- [29] Grönlund R, Lundqvist M, Svanberg S. *Appl. Spectrosc.*, 2006, 60(8): 853.
- [30] LIN Chang-he, LI Jing (林长贺, 李静). *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (光谱实验室)*, 2005, 22(2): 366.
- [31] Dockery C R, Pender J E, Goode S R. *Appl. Spectrosc.*, 2005, 59(2): 252.
- [32] Snyder M L, Scaffidi J, Angel S M, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2006, 60(7): 786.
- [33] QI Li-hong, LI Zhong-fang, NI Qi-liang, et al (齐立红, 李忠芳, 尼启良, 等). *Optics and Precision Engineering (光学精密工程)*, 2005, 13(3): 272.
- [34] Yaroshchik P, Morrison R J S, Body D, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2004, 58(11): 1353.
- [35] Kumar A, Yeh F Y, Singh J P. *Appl. Opt.*, 2003, 42(30): 6047.
- [36] Rai V N, Zhang H, Kumar A. *Appl. Opt.*, 2003, 42(18): 3662.
- [37] LI Xiao-yin, LIN Zhao-xiang, LIU Yu-yan, et al (李小银, 林兆祥, 刘煜炎, 等). *Acta Optica Sinica (光学学报)*, 2004, 24(8): 1051.
- [38] LIN Zhao-xiang, WU Jin-quan (林兆祥, 吴金泉). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(6): 994.
- [39] Hettinger B, Hohreiter V, Swingle M, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2006, 60(3): 237.
- [40] Garc á P L, Vadillo J M, Laserna J J. *Appl. Spectrosc.*, 2004, 58(11): 1347.
- [41] Snyder E G, Gullett B, Ryan S, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2006, 60(8): 860.
- [42] Martinez A R, Sobral H, Muniz M V. *Applied Surface Science*, 2005, 248: 32.
- [43] Cabal h L M, Romero D, Garc á C C, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, 372(2): 352.
- [44] LI Lan, CHEN Guan-ying, ZHANG Shu-dong, et al (李澜, 陈冠英, 张树东, 等). *Journal of Atomic and Molecular Physics (原子与分子物理学报)*, 2003, 20(3): 343.
- [45] SHI Jin-chao, CHEN Jin-zhong, LIU Yun-shan (史金超, 陈金忠, 刘云山). *Applied Laser (应用激光)*, 2005, 25(6): 401.
- [46] TANG Xiao-shuan, LI Chur-yan, ZHU Guang-lai, et al (唐晓闫, 李春燕, 朱光来, 等). *Chinese Journal of Lasers (中国激光)*, 2004, 31(6): 687.
- [47] CHEN Dong, LIU Wen-qing, LI Hong-bin, et al (陈东, 刘文清, 李宏斌, 等). *Chinese Journal of Lasers (中国激光)*, 2005, 32(10): 1353.
- [48] Idris N, Terai S, Lie T J, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2005, 59(1): 115.
- [49] Naeem T M, Matsuta H, Wagatsuma K, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58(5): 891.
- [50] Glumac N. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98(5): 053301.
- [51] Lithgow G A, Buckley S G. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60: 1060.
- [52] Bengoechea J, Aguilera J A, Arag ón C. *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, 61: 69.
- [53] XUE Si-min, CHEN Guan-ying, SU Mao-gen, et al (薛思敏, 陈冠英, 苏茂根, 等). *Journal of Atomic and Molecular Physics (原子与分子物理学报)*, 2006, 23(1): 39.
- [54] CHIN Jin-zhong, LI Hong-yan, WEI Yan-hong, et al (陈金忠, 李红彦, 魏艳红, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(2): 218.
- [55] CHEN Wen, LU Ji-dong, YU Liang-ying, et al (陈文, 陆继东, 余亮英, 等). *Journal of Applied Optics (应用光学)*, 2006, 27(3): 216.
- [56] Pu X Y, Cheung N H. *Appl. Spectrosc.*, 2003, 57(5): 588.
- [57] Wormhoudt J, Iannarilli F J, JR., et al. *Appl. Spectrosc.*, 2005, 59(9): 1098.
- [58] Peter L, Sturm V, Noll R. *Appl. Opt.*, 2003, 42: 6199.

- [59] Sturm V, Vrenegor J, Neissner R, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 451.
[60] Radivojevic I, Haisch C, Neissner R, et al. *Anal. Chem.*, 2004, 76: 1648.
[61] Albert O, Roger S, Ginec Y, et al. *Appl. Phys.*, 2003, A76: 319.
[62] Scaffidi J, Pearman W, Carter J C, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2006, 60(1): 65.

The Current Development of Laser-Induced Plasma Spectral Analysis Technique

ZHANG Xiao-ping, CHEN Jin-zhong*, GUO Qing-lin, HUAI Su-fang, WEI Yan-hong
College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract In the present paper, the productions by applying laser-induced plasma spectral analysis technique in different research fields were summarized. Many examples of the application based on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and laser-induced plasma spectroscopy (LIPS) methods were introduced, including the substance composition and correlative characteristics of the solid samples (e. g. metal alloy, soil, concrete, mineral, fossil, medicine etc.), liquid samples (e. g. solution, pure water, liquid jets etc.), and gaseous samples (e. g. air, pure gas, vapor and aerosol etc.). Some other investigations and applications were also included. The factors, which influence the detection capability, were discussed. Laser wavelength, pulse energy, power density, environmental atmosphere, external electric field, carbon layer on sample surface, sample material characteristic, and so on all have effects on the precision and the limit of detection. Finally, a simple introduction of the improvements in experimental equipment and methods was also covered. The development of laser-induced plasma spectral analysis technique creates favorable conditions, such as convenience and shortcut, for many science and application researches. It plays an important role in the progress in science and technology.

Keywords Laser-induced plasma; Spectral analysis technique; Element detection

(Received Nov. 6, 2006; accepted Feb. 22, 2007)

* Corresponding author