

双脉冲激光诱导土壤等离子体光谱实验研究

郭锐¹, 宋海燕²

(1. 山西农业大学 文理学院, 山西 太谷 030801; 2. 山西农业大学 工学院, 山西 太谷 030801)

摘要: 采用波长分别为 532 nm 和 1 064 nm 的 Nd-YAG 脉冲激光器作为光源, 以中阶梯光栅光谱仪和增强型电荷耦合器件 (ICCD) 作为光谱采集和检测器件, 分析了激光脉冲间隔和积分延时对土壤中 Pb 元素激光诱导击穿等离子体发射光谱的影响。实验结果表明: 双脉冲激光激发的等离子体谱线强度较单脉冲有整体的提升, 在 0 ~ 20 μs 的脉冲间隔区间内谱线强度存在一个峰值, 当脉冲间隔为 15 μs 时, Pb 元素等离子体谱线增强效果最好; 不同脉冲间隔的等离子体发射谱线强度都随积分延时的增加呈衰减趋势, 脉冲间隔越大, 衰减速率越快, 通过对 Pb 元素等离子体谱线强度与积分延迟的指数曲线拟合, 得到脉冲间隔 5 μs 的双脉冲 LIBS 等离子体谱线衰减时间约为 15 μs 的 1.5 倍。

关键词: 双脉冲; 激光诱导; 等离子体; 脉冲间隔; 积分延时

中图分类号: O433.5+4 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0373(2015)01-0077-05

1962 年, 在第十届国际光谱学会议上 Brech 提出以激光作为激发光源诱导样本产生等离子体, 根据等离子体的光谱特性分析样品中的元素组成及含量, 这种光谱学方法即为后来的激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 技术。LIBS 技术相对于传统的化学检测方法, 其主要特点在于利用高能脉冲激光作用于样本, 将样本气化为瞬态高温、高密度的等离子体, 通过对等离子体发射光谱的分析确定样品中的元素种类及含量信息, 在避免样本的制备、分离、储存、运输等工序的同时, 实现了多元素的原位、实时、无接触检测, 有效地降低了分析成本、提高了分析效率, LIBS 技术目前已广泛应用于样品元素分析、环境污染检测以及食品安全监测等领域。

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术虽然具有很多优点, 但其同时也存在灵敏度低、可重复性差、检测限高等先天性缺陷, 相对于其它成熟的分析技术在元素的定量分析方面存在局限性。为了提高 LIBS 技术检测的精准度, Piepmeier E H et al^[1] 提出利用双脉冲 (Double Pulse, DP) 激光代替单脉冲 (Single Pulse, SP) 激光诱导击穿产生等离子体的优化方案。双脉冲激光诱导击穿光谱 (DP-LIBS) 分析技术, 其原理是利用两束呈一定角度的激光束在极短的时间内先后作用于样本, 在第一束脉冲激光对样品预烧蚀并在其表面形成等离子体膨胀冷却的过程中, 第二束脉冲激光对样品的等离子体进行二次激发, 使得样品等离子体光谱信号得到整体增强。国内外的研究表明^[2-4], 利用双脉冲激光诱导击穿光谱在增强激光等离子体光谱强度、提高检测精度的同时, 可以大大降低分析元素的检测限。加拿大委内瑞拉中央大学的 Piscitelli V S 研究小组^[5] 分析了不同波长组合的双脉冲激光对金属合金中铅元素 DP-LIBS 信号的影响, 给出了相同实验条件下最佳的脉冲激光组合方式。长春理工大学的杜闯等^[6] 对不同环境土壤样品中 Mn、Cr、Cu、Pb 等重金属元素含量进行了定性分析, 给出了元素含量差异的原因, 并研究了双脉冲激光预烧蚀对土壤重金属元素的 LIBS 光谱增强机理。中科院安徽光学精密机械研究所的王琦等^[7] 通过对单脉冲和双脉冲激发的 Fe 等离子体光谱进行比较, 发现采用预烧蚀样品的方法可以提高光谱信号的强度, 并以预烧蚀

收稿日期: 2014-05-14 责任编辑: 刘宪福 DOI: 10.13319/j.cnki.sjztdxzb.2015.01.16

作者简介: 郭锐 (1979-) 男, 讲师, 主要从事激光光谱分析检测的研究。E-mail: 37420454@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41201294); 山西农业大学科技创新基金资助项目 (20132-7)

郭锐, 宋海燕. 双脉冲激光诱导土壤等离子体光谱实验研究[J]. 石家庄铁道大学学报: 自然科学版, 2014, 28(1): 77-81.

DP-LIBS 信号的增强程度为对象,讨论了两束激光脉冲时间间隔对光谱增强程度的影响,确定了最佳激光脉冲时间间隔。

由于土壤样本的 DP-LIBS 信号受到激光光源(包括能量、波长、脉宽)、两激光的脉冲时间间隔 Δt 、第二束激光发出到光谱仪采集信号的间隔时间 t_d (积分延时)、光谱仪采集一副图谱的时间(积分时间)以及环境气体、样本特性等多种因素的影响,因此实验条件的优化对分析检测结果的精准度十分重要。本实验采用正交预烧蚀双脉冲激光诱导击穿光谱实验装置,以土壤中 Pb 元素的特征谱线为例,来分析脉冲间隔和积分延时对激光诱导击穿等离子体发射光谱的影响。

1 实验装置

双脉冲激光诱导击穿等离子体光谱检测装置的原理框图如图 1 所示,系统主要由两台正交的 Nd-YAG 固体激光器(beamtech nimma-200 型)、中阶梯光栅光谱仪、ICCD、数字延时脉冲发生器(Stanford, DG645)以及计算机数据分析系统组成。其中 Nd-YAG 激光器 1 和 2 的输出波长分别为 532 nm 和 1 064 nm,重复频率为 10 Hz,单脉冲最高能量分别为 50 mJ 和 100 mJ。本实验装置的工作过程为:激光器 1 发出的 532

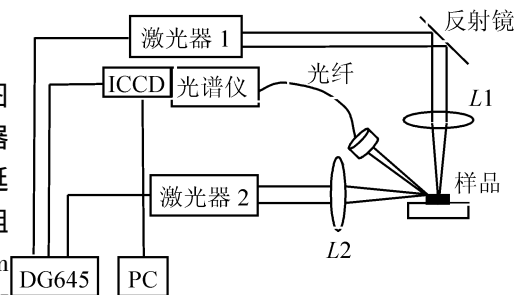


图 1 实验装置示意图

nm 脉冲激光经焦距为 100 mm 的石英透镜 L1 聚焦于土壤样本表面上方 1 mm 处,对样品进行预烧蚀并产生初始等离子体;另一与激光器 1 正交且有一定脉冲间隔的激光器 2 发出 1 064 nm 脉冲激光经焦距为 100 mm 的石英透镜 L2 聚焦于等离子体中心对其进行二次激发;等离子体产生的 DP-LIBS 光谱信号经微型聚焦头耦合至光纤,再由光纤传输到中阶梯光栅光谱仪中并由像素 $1\,024 \times 1\,024$ 的 ICCD 进行探测,通过 ICCD 控制软件对 DP-LIBS 信号的积分延时和积分时间进行控制。利用数字延时脉冲发生器对两台脉冲激光器进行时序控制,调节优化两个激光光束的脉冲间隔,控制范围在数百纳秒到几十微秒。为了使脉冲激光可以作用于土壤样本表面不同的位置点,保证脉冲激光诱导击穿的均匀性,土壤样本置于转速为 5 r/min 的旋转平台上。

实验用土壤样本均来自山西农业大学植物园地表土壤,经过自然风干、去杂、烘干、研磨、筛选后,分为两部分,一部分留用;另一部分与一定浓度的硝酸铅溶液混合并充分搅拌后,再经过二次烘干、研磨、筛选。由机械压片机将这两部分土壤均制成圆形薄片(直径 30 mm,厚度 3 mm),分别作为自然土壤样本和混合土壤样本待测。

2 实验结果与分析

2.1 分析谱线的确定

在激光诱导击穿产生等离子体的过程中,不同元素的等离子谱线波长不同,同一元素等离子体发射谱线波长也不尽相同,因此在确定谱线的元素归属时,需要综合考虑原子谱线波长、谱线结构、谱线相对强度以及激发电位等多种因素。由于某些元素的发射谱线波长十分接近,实验中观察到的同一条谱线也有可能是不同元素谱线相互叠加的结果,因此在判断谱线的元素归属时存在一定的困难,在实验中应尽可能选取周边干扰较小的谱线作为元素的特征分析谱线。

实验分别测定了自然土壤样本和混合土壤样本在整个可见光波段的激光等离子发射光谱,参照美国国家标准与技术研究院原子光谱数据库(NIST)^[8]对实验光谱进行分析,发现自然土壤样本中 Fe、Ca、Mg、Ti、Al 等元素的谱线较为丰富,同时谱线强度较高,因此初步判断这些元素为土壤中的基体元素;另外未能观测到 Pb、Cr、Mn 等重金属元素的发射谱线,说明自然土壤中的该类重金属元素含量非常低。以重金属元素铅为研究对象,分析混合土壤样本中铅元素特征谱线,根据 NIST 的元素特征谱线波长,铅元素的原子发射谱线主要分布在 280 ~ 410 nm 的波长范围内,例如 283.305、287.331、357.273、367.149、368.346、373.994 和 405.781 nm 等,其中 405.781 nm 处的等离子体谱线灵敏度较高,且具有较大的发射

强度。混合土壤样本在 400 ~ 410 nm 波段内的 DP-LIBS 图谱如图 2 所示, 图中 PbI 405.781 nm 的特征谱线与其周边 Fe 的特征谱线清晰可辨, 说明土壤中的基体元素谱线对其干扰较小, 因此选定 PbI 405.781 nm 作为重金属元素 Pb 的特征分析谱线。

2.2 脉冲间隔对等离子体谱线发射强度的影响

在 DP-LIBS 实验中, 采用脉冲时间间隔为 Δt 的 532 nm 和 1 064 nm 脉冲激光分别对混合土壤样本进行预烧蚀和二次激发, 该脉冲时间间隔 Δt 是影响谱线强度的重要因素之一, 合适的 Δt 值可以确保二次激发光能够与预烧蚀所产生初始等离子体进行较好的相互作用。实验中通常以产生二次激光脉冲的时刻作为计时零点, 因此本实验中两个激光脉冲的间隔时间为负值。

在其它实验条件(积分延时 2 μs 积分时间 3 μs) 不变的情况下, 调节脉冲间隔从 0 到 -20 μs , 得到 PbI 405.781 nm 特征谱线的发射强度如图 3 所示, 其中实线表示波长 1 064 nm 的激光束单独作用的 SP-LIBS 谱线。由图 3 可见, DP-LIBS 谱线强度均大于 SP-LIBS 的谱线强度, 可见二次激发提高了 Pb 原子 $6s^26p^2 \rightarrow 6s^26p(^2P_{1/2})7s$ 态的受激几率。分别选取脉冲间隔 -5、-10、-15 和 -20 μs 谱线强度进行比较, 当脉冲间隔为 -15 μs 时谱线强度最高。

将混合土壤样本中 PbI 405.781 nm 的 DP-LIBS 谱线强度与 SP-LIBS 谱线强度的比值作为相对谱线强度, 以 2 μs 为脉冲间隔取值, 则相对谱线强度与脉冲间隔的关系如图 4 所示。由图可见, 当脉冲间隔 Δt 从 -2 μs 变化到 -4 μs 的过程中, 相对谱线强度存在一个小幅的下降过程, 这是由于预烧蚀所产生初始等离子体中空气对第二束激光存在吸收作用造成的; 当脉冲间隔 Δt 超过 -4 μs 后, 预烧蚀激光产生的空气等离子体扩散后在土壤样本表面形成一个负气压区, 有助于土壤等离子的扩散, 同时空气等离子体对土壤等离子体也有一个再激发的作用, 使土壤等离子体发射光谱强度增强; 当脉冲间隔 Δt 增大到 -14 μs 附近时, 土壤等离子体发射光谱强度达到一个峰值; 随着脉冲间隔 Δt 的继续增大, 土壤样本表层的气压逐步恢复正常, 土壤等离子体发射光谱强度逐渐降低。因此, 对于 PbI 405.781 nm 的等离子体发射光谱, 存在一个最佳脉冲间隔区间, 经过优化分析, 选定 -15 μs 为最佳脉冲间隔, 这时 PbI 405.781 nm 的等离子体光谱增强效应最为显著。

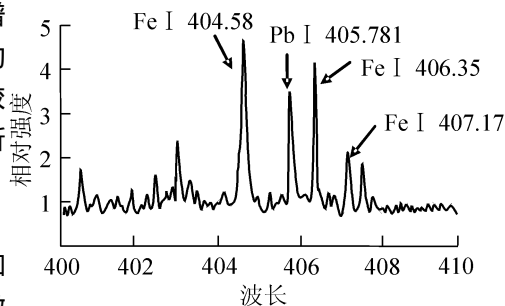


图 2 混合土壤样本在 400 ~ 410 nm 的 DP-LIBS 图

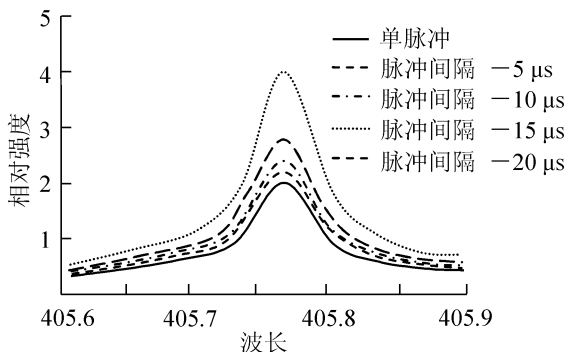


图 3 土壤样本在 405.781 nm 附近的 SP-LIBS 和不同 Δt 时 DP-LIBS 光谱的对比

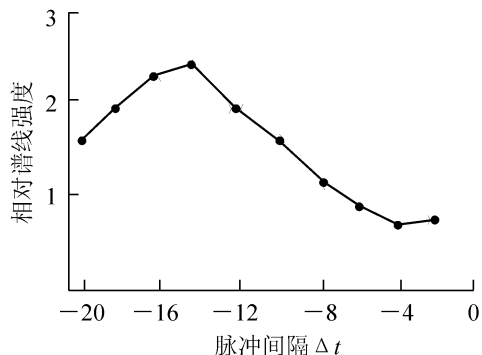


图 4 相对谱线强度与脉冲间隔 Δt 的关系

实验同时发现: 其它元素的等离子体发射谱线随脉冲间隔 Δt 也具有相同的变化趋势, 但最佳脉冲间隔 Δt 并不相同, 因此在分析不同元素的 DP-LIBS 特征谱线时, 应选取不同的脉冲间隔 Δt , 以保证实验结果的准确性。

2.3 积分延时对等离子体谱线发射强度的影响

激光诱导击穿光谱中存在强烈的连续背景光谱和原子离散特征谱线,连续背景光谱主要集中在等离子体形成的初期阶段,由高温等离子体强的韧致辐射所致;原子离散特征谱线是由激发态原子发生自发跃迁辐射所致,这时原子的离散特征谱线被连续背景光谱淹没。连续背景光谱和原子离散特征谱线都随时间逐渐衰减,连续背景光谱的衰减速率相对较快,在连续背景光谱迅速衰减的情况下,原子的离散特征谱线逐渐显露出来,因此,积分延时 t_d 也是影响 DP-LIBS 等离子体光谱的重要因素之一。如果积分延时太短,则无法消除连续背景谱线的影响,信号背景比(信背比 S/B)太低;如果积分延时过长,则原子特征谱线强度也会存在大幅度的衰减而降低 S/B 值,无法进行有效的测量。实验中,通过选择合适积分延时 t_d 可以将这种影响最小化,以获得理想的信背比和高分辨率的 LIBS 光谱。

在激光能量、积分时间等实验条件不变的情况下,对混合土壤样本进行 DP-LIBS 光谱检测,分析 PbI 405.781 nm 谱线强度随积分延时 t_d 的变化, t_d 取值从 0 到 20 μs ,结果如图 5 所示。由图 5 可见,PbI 405.781 nm 的谱线强度都随积分延时 t_d 的增加呈衰减趋势,但它们具有不同的衰减速率^[9]。当脉冲间隔 Δt 较小时,第一束激光在样品表面形成的稀薄气体环境不利于等离子体的扩散,这时等离子体发射谱线的衰减速率较慢,谱线的衰减时间较长;当脉冲间隔 Δt 增大的时候,样品表面稀薄的气体环境逐渐消失,第二束激光激发的等离子体在样品表面扩散较快,等离子体谱线的衰减速率较快。通过对 PbI 405.781 nm 等离子体谱线强度与积分延时 t_d 的指数曲线拟合,可得不同脉冲间隔下等离子体发射谱线的衰减时间,在 0~20 μs 的积分延时区间内,脉冲间隔为 -5 μs 的 PbI 线衰减时间约为 -15 μs 时的 1.5 倍。

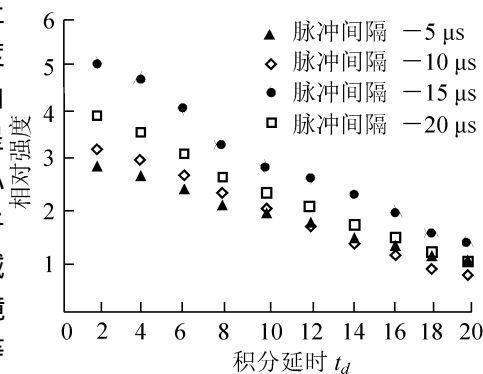


图 5 不同脉冲间隔下谱线强度随积分延时的变化

3 结论

基于双脉冲激光诱导击穿光谱 DP-LIBS 技术,在大气环境下对土壤等离子体中重金属铅元素的发射谱线进行了实验研究,从铅元素特征谱线的选取、PbI 405.781 nm 的相对谱线强度与脉冲间隔 Δt 的关系以及不同脉冲间隔下积分延时 t_d 对双脉冲(DP)等离子体谱线发射强度的影响等方面进行了分析。结果表明:选取 PbI 405.781 nm 的特征谱线作为分析谱线最为合适;双脉冲(DP)等离子体发射光谱强度较单脉冲(SP)有一个整体的提升,不同脉冲间隔下光谱增强程度不同,经过优化分析,选定 -15 μs 为 PbI 405.781 nm 的最佳脉冲间隔;双脉冲(DP)等离子体发射谱线强度在不同脉冲间隔取值下都随积分延时 t_d 的增加呈衰减趋势,当脉冲间隔 Δt 较小时,等离子体发射谱线的衰减速率较慢,谱线衰减时间较长,通过对 PbI 405.781 nm 等离子体谱线强度与积分延时 t_d 的指数曲线拟合,得到脉冲间隔为 -5 μs 的等离子体谱线衰减时间约为 -15 μs 的 1.5 倍。

参 考 文 献

- [1] Piepmeier E H, Malamstadt H V. Q-switched laser energy absorption in the plume of an aluminum alloy [J]. Analytical Chem, 1968 40: 700-704.
- [2] 张巧, 胡振华, 丁蕾, 等. 钾元素单脉冲和双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013 30(6): 945-953.
- [3] 林兆祥, 吴金泉, 龚顺生, 等. 延迟双脉冲激光产生的空气等离子体的光谱研究[J]. 物理学报, 2006 55: 5892-5898.
- [4] Rai V N, Yueh F Y, Singh J P. Time-dependent single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of chromium in liquid[J]. Appl Optics, 2008 47: G21-G29.
- [5] Piscitelli V S, Martinez M A, Fernandez A J, et al. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy: experimental study of lead emission intensity dependence on the wavelengths and sample matrix[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005 60: 1392-1401.
- [6] 杜闯, 高勋, 绍妍, 等. 土壤中重金属元素的双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J]. 物理学报, 2013 62(4): 045202.

- [7]王琦,梁云仙,陈兴龙,等. 预烧蚀双脉冲激光诱导 Fe 等离子体发射光谱的实验研究[J]. 中国激光, 2011, 38(12): 1215001.
- [8]NIST. Atomic Spectra Database [EB/OL]. (2008-08-28). [2014-10-05]. <http://www.physics.nist.gov/physRefData/ASD/lines-form.html>.
- [9]Nagli L, Gaft M, Gornushkin I. Comparison of single and double-pulse excitation during the earliest stage of laser induced plasma[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 400: 3216.

Spectrum Experimental Research on Double-Pulse Laser Induced Soil Plasma

Guo Rui¹, Song Haiyan²

(1. College of Arts and Sciences, Shanxi Agricultural University, Taigu Shanxi 030801, China;

2. College of Engineering, Shanxi Agricultural University, Taigu Shanxi 030801, China)

Abstract: The Nd-YAG pulse lasers with wavelength of 532 nm and 1 064 nm are used as excitation source, and with the echelle spectrometer and intensity charge-coupled device (ICCD) as the spectral acquisition and detection devices, an analysis is made of the influence laser pulse interval and integral time delay on Pb element laser induced breakdown plasma emission spectrum in soil. The experimental results show that the plasma spectral line intensity excited by double-pulse laser has an overall lift compared with single pulse, the spectral line intensity has a peak in 0 ~ -20 μs pulse interval range, when the pulse interval is -15 μs, Pb element plasma spectral enhancement effect is best; the plasma emission spectral line intensity of different pulse interval shows a attenuation trend with the increase of the integral time delay, the bigger the pulse interval, the greater the attenuation rate. Based on the index curve fitting of Pb element plasma spectral line intensity and integral delay, the double-pulse LIBS plasma spectrum attenuation time of -5 μs pulse interval is obtained and is about 1.5 times to -15 μs pulse interval.

Key words: double-pulse; laser-induced; plasma; pulse interval; integral time

(上接第 61 页)

Experiment Study on Influence of Manufactured Sand with High Limestone Powder Content on Tunnel Lining Concrete Performance

Xia Jitao¹, Wang Haiyan², Zhan Qifang², Mi Rongsan²

(1. China Railway 21st Bureau Group Co., Ltd Lanzhou 730015, China;

2. Shijiazhuang Vocational College of Railway Technology, Shijiazhuang 050041, China)

Abstract: With the development of national infrastructure, the use of concrete has been increasing sharply, which leads to excessive exploitation of natural sand. It would result in serious damage of the environment. Regarding sustainable development of the concrete industry, there is an inevitable trend of using the artificial sand correctly to replace river sand. In view of the erosive environment of tunnel lining concrete in Yunnan Province and the study of making C40 concrete under the same conditions of the gelled material dosage, water-blinder ratio and sand ratio, the concrete is mixed with 0%、15%、25%、35%、45% and 55% of manufactured sand in place of natural river sand, respectively to investigate variation rules of working performance and mechanical function of tunnel lining concrete with diverse substitute rate. The result shows that the best substitute rate of manufactured sand is about 35%, with which the working performance and mechanical function of the concrete works well.

Key words: manufactured sand; limestone powder; tunnel lining concrete; working performance; mechanical performance