

文章编号: 1002-2082(2006)02-0147-05

用激光感生击穿光谱对大气进行定量分析

余亮英, 陆继东, 陈文*, 黄来, 李捷, 谢承利

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 研究将激光感生击穿光谱技术用于元素定量分析的可行性。利用Nd:YAG激光器发出的激光与一个大气压下的空气相互作用产生激光等离子体, 等离子体的光经单色仪分光后转化为电信号进入计算机, 存储了600~800 nm的等离子体光谱数据。利用自由定标模型对等离子体进行了分析。在延迟时间8 μ s、采样门宽0.4 μ s时, 利用二维波尔兹曼平面得到了大气等离子体处于局部热平衡时的温度(1.62×10^4 K)。在假设空气全部由N和O组成的条件下由自由定标模型得到了空气中氧的含量(20.75%)和氮的含量(79.25%)。试验结果与实际吻合得很好。实验证实了用激光感生击穿光谱对大气进行定量分析是可行的, 为大气污染监测研究和试验工作奠定了基础。

关键词: 激光感生击穿光谱; 大气监测; 等离子体; 光谱; 自由定标模型

中图分类号: O53

文献标志码: A

Quantitative analysis of atmosphere by laser-induced breakdown spectroscopy

YU Liang-ying, LU Ji-dong, CHEN Wen, HUANG Lai, LI Jie, XIE Cheng-li
(National Key Laboratory, Huazhong Science & Technology University, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to investigate the feasibility of quantitative analysis with laser-induced breakdown spectroscopy, plasmas were produced by a Q-switched Nd:YAG laser interacted with the air at atmospheric pressure, then the light of plasmas entered the monochromator and transferred into an electric signal, and the spectra of these plasmas in the range of 600~800 nm were stored and analyzed by the calibration-free model. Under the condition of delay time of 8 μ s and gating pulse of 0.4 μ s, the temperature of plasmas, which was in local thermal equilibrium (LTE), was 1.62×10^4 K which was obtained by means of the two-dimensional Boltzmann plane. The 20.75% oxygen content and 79.25% nitrogen content in air were detected on the assumption that there were only oxygen and nitrogen constituents in the air. The results coincide well with the fact. The feasibility was validated by the experiment, and it built a strong basis for the further study and experiment of air pollutant monitoring.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); air monitoring; plasma; spectroscopy; calibration-free model

收稿日期: 2005-10-29; 修回日期: 2005-10-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(50576029); 国家科技合作重点项目, 中法化学与环境工程研究项目(2001CB711203); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20020487013)

作者简介: 余亮英(1976-), 女, 湖北武汉人, 华中科大博士研究生, 主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用研究; 陆继东(1957-), 男, 江苏常熟人, 博士生导师, 主要从事煤的燃烧过程模拟及污染物控制研究。

* 通信联系人 E-mail: sparkly@163.com

引言

当一束高功率脉冲激光经聚焦进入气体时,在聚焦点处出现明亮的闪光,形成等离子体。Maker^[1]在1964年第一个报道了这种现象,并称之为激光诱导气体击穿,随后人们对此显示出了极大的兴趣并开展了一些研究工作^[2]。高功率激光所产生的是高温等离子体,它能将各种材料气化,为进行元素分析提供了一种独特的条件^[3]。激光等离子体的形成是一个很复杂的过程,它与许多实验条件有关。近年来,由于薄膜的激光溅射技术、同位素激光富集技术、激光痕量分析技术等研究的充分发展,对激光等离子体性质的研究提出了更高的要求。此外,作为一种新的分析测量手段,激光等离子体技术越来越引起人们的重视。

激光感生击穿效应自发现以来的这几十年间,激光感生击穿光谱技术得到了长足发展和广泛应用。对于该激光技术的研究,在国外已经引起了人们广泛的注意^[3-5]。作为一种高精度的测量手段,国外科学家已经对土壤、污水等对象的测量进行了深入的研究。同时,该技术在军事上也开始取得应用。

国内也对激光感生击穿光谱进行了一些基础研究,主要侧重于激光等离子体的物理机理以及光谱特性方面的研究,试验对象一般都是金属,而以气体为试验对象的研究开展得并不多;国外在气体方面的研究也很少,国内在定量分析方面的研究报道非常少。林兆祥等^[6]从光谱学角度对大气等离子体的时间演化特性进行了研究,利用延时光谱法对大气等离子体连续光谱和线状光谱进行了时间分辨测量。申金媛等^[7]利用激光与气体作用产生等离子体的荧光光谱联合神经网络识别大气中杂质成分。本文利用激光感生击穿光谱法,对1个大气压下的空气进行实验研究,分析所产生的等离子体的光谱,得到了大气等离子体的温度,定性分析出了空气中的元素,并利用试验数据进行了定量计算,得到了令人满意的结果。

1 自由定标模型

在激光脉冲作用下,气体的击穿过程可以分为2个阶段:1)在激光的聚焦区内,原子、分子等经多光子电离,产生初始的自由电子,随着激光照射的时间增长,原子继续吸收光子而电离,产生大量的初始电子;2)当激光功率足够强,脉冲持续时间足够长,自

由电子在激光的作用下加速;当电子有足够的能量去轰击原子时,原子电离产生新的电子,而这些电子加速后也会使原子继续电离(雪崩电离),从而在很短的时间内电子迅速倍增,同时导致原子不断地电离,最终产生等离子体。激光等离子体的形成是一个十分复杂的过程,它与许多实验条件有关,例如激光器的能量、脉宽、波长以及实验对象等。

要实现激光感生击穿光谱的定量测量,需要对谱线数据进行定标。理论上,A. Ciucci^[7]提出了一种自由定标的方法。在不考虑等离子体的自吸收效应和认为该激光等离子体是一个光学薄膜等离子体且处于局部热平衡时,给出了计算算法。文献[9]对自由定标模型已作阐述。

在实际测量过程中,考虑到光接收系统的效率,实验中测定的谱线强度可用(1)式表示:

$$\overline{I}_\lambda^{ki} = FC_s \frac{g_k A_{ki} \exp(-E_k/k_B T)}{U_s(T)} \quad (1)$$

其中, $\overline{I}_\lambda^{ki}$ 为测量的特征谱线强度,是LIBS测量的结果; C_s 为该发射线所对应的原子含量; F 为试验参数; λ 为特征波长; A_{ki} 为 k 能级向 i 能级跃迁的跃迁几率; E_k 为 k 能级能量; g_k 为 k 能级简并度; k_B 为波尔兹曼常数; $U_s(T)$ 为配分函数; T 为等离子体温度。光谱学参数可以从NIST(National Institute for Standards and Technology)原子光谱标准与技术数据库中查得。

作如下定义:

$$x = E_k \quad (2)$$

$$y = \ln \frac{\overline{I}_\lambda^{ki}}{g_k A_{ki}} \quad (3)$$

$$m = -\frac{1}{k_B T} \quad (4)$$

$$q_s = \ln \frac{FC_s}{U_s(T)} \quad (5)$$

则可得:

$$y = mx + q_s \quad (6)$$

从(6)式可以绘制 E_k 和 $\ln \frac{\overline{I}_\lambda^{ki}}{g_k A_{ki}}$ 的关系曲线, $(E_k, \ln \frac{\overline{I}_\lambda^{ki}}{g_k A_{ki}})$ 构成的是一个二维的波耳兹曼平面,所得曲线的斜率反映等离子体的温度。实验常数 F 是通过归一化后确定的,如下式:

$$\sum_s C_s = \frac{1}{F} \sum_s U_s(T) e^{q_s} = 1 \quad (7)$$

得到温度以后,相应可以算出配分函数:

$$U_s(T) = \sum g_k \exp(-\frac{E_k}{k_B T}) \quad (8)$$

2 实验

2.1 实验装置

实验装置由激光器、单色仪、光电倍增管(PMT)、数字示波器等组成,如图1所示。

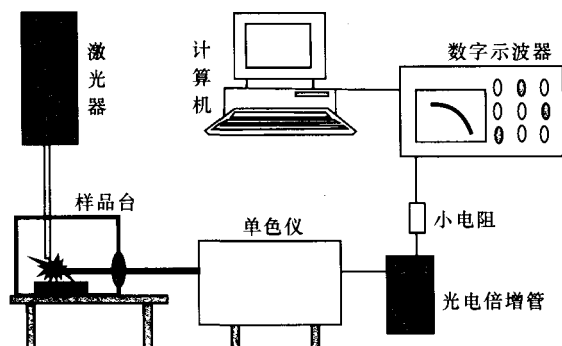


图1 LIBS 实验装置图

Fig. 1 LIBS experimental setup

激发等离子体的激光器是Nd:YAG激光器(Model Y120-15E),其输出波长为532 nm,最大输出能量为120 mJ/pulse,脉冲宽度为3 ns,最大重复频率为15 Hz。激光器射出的激光经一个聚焦透镜聚焦后作用于大气上,在聚焦点产生高温、高密度的等离子体。等离子体的辐射光信号聚焦到单色仪的入射狭缝。为了减少激光光源本身对等离子体辐射光信号的干扰,接收等离子体光辐射的角度与激光的入射角垂直。单色仪的出射狭缝处安装一个检测范围为200~800 nm的光电倍增管(PMT)。光电倍增管输出的电流信号经过小电阻产生压降,利用高采样速率(60 MHz)的数字示波器检测压降,得到等离子体信号的时间分辨光谱。实验中数字示波器得到的等离子体辐射信号时间分辨光谱如图2所示。

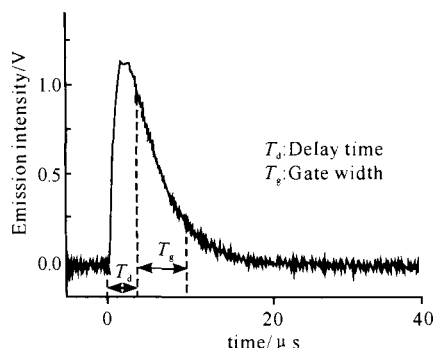


图2 等离子体辐射信号的时间分辨光谱图

Fig. 2 Temporal profiles of a spectral emission for time-resolved spectroscopy

图2中 T_d 和 T_g 分别表示时间分辨谱的延迟时间和采样门宽。延迟时间和取样门宽的选取将影响整个实验的结果。

2.2 实验结果与讨论

因为激光等离子体的发射光谱具有很强的连续背景,而连续背景辐射持续的时间很短,所以为了减小背景的影响,在实验中采用延时光谱法得到激光大气等离子体的光谱图,取采样门宽 $0.4 \mu\text{s}$ 。延迟时间不同时,信噪比(SNR)是不一样的。为得到最佳信噪比,需要对比分析在不同的延迟时间下的光谱图。在本实验条件下,通过比较在不同延迟时间下的光谱线,得到在延时为 $8 \mu\text{s}$ 时信噪比最大的结果。对应的光谱如图3所示。

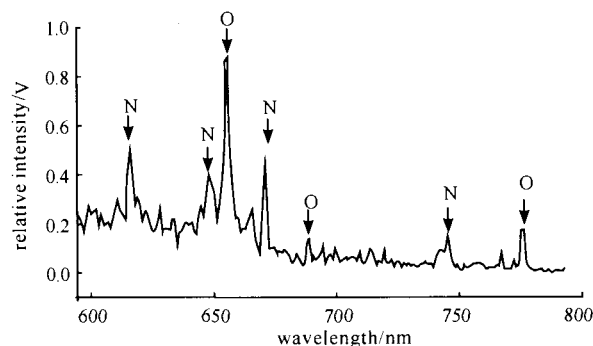


图3 延时 $8 \mu\text{s}$ 时的大气等离子体光谱图

Fig. 3 Plasma spectra of air in $8 \mu\text{s}$ of delay time

为得到实验的定性结果,需要对特征谱线进行分析,读取特征谱线对应的波长值;在原子光谱标准与技术数据库上查找对应的特征波长,得到元素信息;从光谱图上得到定性分析结果。

根据前述的自由定标模型,可以对大气进行定量分析。光谱线的强度就是浓度的函数,利用试验得到的光谱线强度数据,结合查取的O和N这2种元素所对应的部分光谱数据(如表1所示),可以得到定量分析结果。

表1 N和O对应的部分光谱参数。

Table 1 Partial spectrum parameters corresponding to N and O

| 元素 | λ/nm | $A_k/10^{-8}\text{s}^{-1}$ | E_i/cm^{-1} | E_k/cm^{-1} | g_i | g_k |
|----|---------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|-------|-------|
| N | 616.775 | 0.265 | 186 652.490 | 202 861.360 | 9 | 7 |
| | 648.481 | 0.042 | 94 830.890 | 110 247.888 | 6 | 8 |
| | 664.496 | 0.034 9 | 94 881.820 | 109 926.661 | 8 | 6 |
| | 672.261 | 0.035 6 | 95 532.150 | 110 403.220 | 6 | 8 |
| | 742.364 | 0.059 5 | 83 284.070 | 96 750.840 | 2 | 4 |
| O | 615.819 | 0.076 2 | 86 631.454 | 102 865.506 | 7 | 9 |
| | 656.528 | 0.286 | 232 959.210 | 248 186.640 | 8 | 6 |
| | 689.510 | 0.272 | 231 530.246 | 246 029.295 | 10 | 8 |
| | 771.944 | 0.369 | 73 768.200 | 86 625.757 | 5 | 7 |

实验中,激光器的工作脉冲能量为120 mJ/pulse,脉冲宽度为3 ns,在延迟时间为 $8 \mu\text{s}$,采样门

宽 $0.4 \mu\text{s}$ 的情况下,根据自由定标模型,对试验数据点线性拟合后得到的波尔兹曼平面如图4所示。

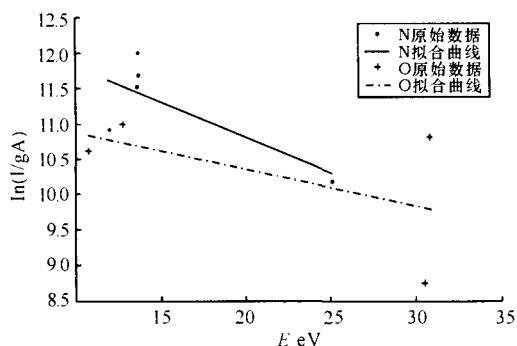


图4 大气等离子体的波尔兹曼平面

Fig. 4 Boltzmann plots for laser plasma induced on air

在等离子体处于局部热平衡时,等离子体内部的温度应该是相等的,也就是说同一物质内各原子波尔兹曼平面的斜率是一样的,各原子的波尔兹曼点拟合直线应该平行。但是由于激光器脉冲能量的不稳定性、元素本身自吸收效应等因素的影响,使得N和O原子对应的拟合直线没有完全平行,存在一定的误差,但是从图中可以看出2斜率相差不是很大。在本文的实验条件下,取2条直线斜率的平均值来计算温度。根据试验数据,利用(4)式得到的等离子体处于局部热平衡时的温度约为 $T = 1.62 \times 10^5 \text{ K}$ 。根据温度,利用(8)式可以得到相应的氮元素和氧元素的配分函数。为进行归一化计算,结合实际情况,假定大气全部由氮元素和氧元素组成,其他成分不予考虑。归一化后计算得到氧元素含量为20.75%,氮元素含量79.25%,可以看到计算结果与实际情况吻合得非常好。

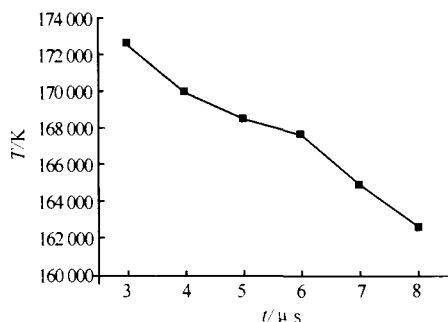


图5 不同延迟时间下等离子体的温度

Fig. 5 Time-resolved plasma temperature in different delay times

等离子体的温度是一个十分重要的参数,波尔兹曼斜线表示了等离子体的温度。在不同的实验条件下得到的温度是不一样的,由于激光脉冲能量、波长、脉冲宽度、实验环境等因素都会影响等离子体的

特性。

为分析等离子体温度随延迟时间的变化关系,与Mohamas Sabsabi^[10]相对照,在此选择不同的延迟时间下对应的等离子体的温度,画出温度变化曲线,如图5所示。选取延迟时间为3~8 μs 。从图中可以看出,随着延迟时间的增加,等离子体温度逐渐降低。

3 结束语

目前国内外对激光感生击穿光谱技术(LIBS)的研究工作开展得很多。本文应用LIBS对大气等离子体进行了时间分辨光谱研究,同时利用试验结果对大气等离子体的温度进行了计算,对大气成分进行了定量分析,计算结果与实际情况非常符合。这是在激光等离子体试验研究中所获得的初步结果。用试验的方法验证了激光感生击穿光谱的可行性,为以后相应的研究和试验工作奠定了基础。进一步可以将LIBS技术应用于大气污染监测,例如David A. Cremers和Leon J. Radziemski^[11]就应用LIBS对空气中的Cl和F进行了检测,具有很重要的现实意义。

参考文献:

- [1] MAKER P D, TERHUNE R W, SAVAGE C M. 1963 Proceeding 3rd International Conference on Quantum Electronics [C]. New York: Columbia University Press, 1964; 1559-1565.
- [2] MORGAN G. Laser-induced breakdown of gases [J]. Rep Prog Phys, 1975, 38(2): 621-665.
- [3] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. Laser Plasma for Chemical Analysis in Laser Spectroscopy and its Application [M]. New York: Dekker, 1987; 351-415.
- [4] RADZIEMSKI L J, LOREE T R, CREMERS D A, et al. Time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy of aerosols [J]. Anal Chem, 1983, 55(8): 1246-1252.
- [5] MARIO C, FRANCESCO C, ALEXANDER E. Nonequilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2000, 55(2): 559-574.
- [6] 林兆祥. 激光大气等离子体时间演化特性的光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(3): 421-425.
- [7] 申金媛, 苏晓星. 一种用于大气中杂质气体识别的新方法 [J]. 光电子·激光, 2003, 14(9): 954-957.
- [8] CIUCCI A, CORSI M, PALLESCI V, et al. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy [J]. Appl

- Spectrosc, 1999, 53(8): 960-967.
- [9] 余亮英, 陆继东. 激光感生击穿光谱及研究现状[J]. 激光技术, 2004, 28(1): 103-107.
- [10] MOHAMAD SABSABI, PAOLO CIELO. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization [J]. Appl Spectrosc, 1995, 49(4): 499-507.
- [11] DAVID A C, LEON J R. Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry [J]. Anal Chem, 1983, 55(8): 1252-1256.

海军最新光电装备

各国海军正加紧考虑装备光电跟踪和火控系统(EOEFCS)以增强目标探测和跟踪效能并获得态势感知能力。荷兰 Thales 公司开发的 SIRUS 远程双波段IRST 系统采用了两台分别工作在 3~5 μm 和 8~12 μm 波段的可调节红外传感器。该公司的另一个产品是 MIRADOR 火控传感器,它已被孟加拉国、德国(装备 K 130 型小型导弹护卫舰)、希腊(升级 S 型护卫舰和装备 ROUSSEN 级 SUPER VITA 巡逻艇)和荷兰(用于新型 LCF 护卫舰)等国订购。法国海军主要指望 SAGEM 公司提供的 VAMPIR MB 双波段 FLIR 系统。SAGEM 公司目前也为比利时海军交付了甲板上周视光电多功能系统(EOMS)传感头及甲板下电子稳定和数据处理设备,用以整合 SAGEM 公司的 VIGY105 光电指挥仪和 VAMPIR MB IRST 系统的能力。加拿大海军采用 L-3 Wescam 公司交付的高级 14PS-SEOSS 多传感器系统大幅度提升 IROQUOIS 级驱逐舰和 HALIFAX 级护卫舰。BAE 系统公司制造的新型热像仪是 V4500 SIGMA,在昼夜作战中能为军舰和无人舰船(USV)提供高性能被动 FLIR 图像。澳大利亚皇家海军购买了 BAE 系统公司的远程战术监视(LRTS)热成像传感器,目前安装在各种舰船和飞机上。DRS 技术公司为美国海军交付了 25 套新一代热成像传感器系统(命名为 AN/SAY-1 TISS)。全套 TISS 模块重 142 kg,它是高度稳定的多传感器监视和目标瞄准系统(S&TS),可用于舰船上增强昼夜和恶劣天气条件下的远程监视、目标分辨、跟踪和交战能力。美国 Kollmorgen 光电公司为美国海军的 ARLEIGH BURKE(DDG-51)级导弹驱逐舰提供了 5 套各重 220 kg 的两轴陀螺稳定 Mk 46 Mod 1 光学瞄准系统(OSS),它是构成该舰 Mk 34 火炮武器系统的一个整体部件。以色列 Rafael 公司研发的 TOPLITE II 多用途多传感器光电负载用于海上舰船和海上直升机,可在昼夜和恶劣天气条件下进行目标观察、目标探测、识别和分辨。以色列 EIOp 光电工业公司(一家归 Elbit 系统公司所有的分公司)研发的小型多用途先进稳定系统(CoMPASS),其中 CoMPASS IV 是万向架支撑传感器转塔的最新改型。EIOp 公司稳定光电系统系列的最新产品是中等尺寸的多传感器稳定集成系统(MSIS),这是一种轻型且极稳定的昼夜光电监视目标跟踪系统。适用于军舰的最新传感头之一是四万向架支撑的增强型微型光电方案(EMOS)负载,于 2005 年 6 月在巴黎航展中由 Elbit 系统公司推出。德国 Zeiss Optronik 公司的产品是多传感器平台 MSP 500。德国海军目前正接收 64 套 MSP 500 系统,用于所有的水面战舰,进行昼夜监视和火控支援。

(安东 供稿)