

文章编号: 1001-3806(2004)01-0103-05

激光感生击穿光谱及研究现状

余亮英¹, 陆继东¹, 张娟¹, 王忠柯², 叶和清²

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 华中科技大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 综述了激光感生击穿光谱技术及其研究现状。对激光感生击穿光谱的原理、特点、理论上和应用中的发展历史和现状进行了系统地介绍。理论上的研究包括激光感生等离子体内部的平衡及非平衡等问题; 在应用研究上, 激光感生击穿光谱开始广泛地应用于燃烧、冶金、水污染、土污染、艺术品及染料鉴定等行业, 并开始有成品仪器出现。

关键词: 激光感生击穿光谱; 等离子体; 元素分析; 自吸收

中图分类号: O53 **文献标识码:** A

Overview of laser-induced breakdown spectroscopy

YU Liang-ying¹, LU Ji-dong¹, ZHANG Juan¹, WANG Zhong-ke², YE He-qing²

(1. National Laboratory of Coal Combustion, HUST, Wuhan 430074, China; 2. National Laboratory of Laser Technology, HUST, Wuhan 430074, China)

Abstract: The present application and study situation of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) are reviewed. The principle, characters, history and recent trend of LIBS are introduced systematically. Theoretically, some equilibrium and non-equilibrium problems in laser-induced plasma are studied deeply. In addition, the LIBS technology has widely applied in some fields, such as combustion, metallurgy, water and soil pollution, artwork authenticate, polymer identification and so on. Furthermore, there are some instruments coming into the market.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; plasma; element analysis; self-absorption

引 言

1962 年, 在第十届国际光谱学论文集中, BRECH 最先提出了用红宝石微波激光器诱导产生等离子体的光谱化学方法, 这也是激光感生击穿光谱的前身。激光感生击穿光谱技术已有 40 年的发展历史, 分为 3 个阶段: 1962 年到 70 年代中期, 当时的研究重点主要是在研发一种商品化的能用光电火花源产生等离子体的仪器上。70 年代后期, 人们对这种技术似乎失去兴趣。然而, 在 1980 年以后, 这种技术重新被人们重视, 研究热度在不断升高, 一直延续到现在。在 1983 年以后, 激光感生击穿光谱

开始以缩写形式“LIBS”(laser-induced breakdown spectroscopy)不断地出现在相关的文献中^[1~3]。这种技术的研究重点转向如何提高测量的可靠性、经济性和高精度等, 并且作为一种有效的元素分析技术广泛地应用于燃烧、冶金、水污染、土污染、艺术品及染料鉴定等行业。

1 理论研究

1.1 激光感生击穿光谱的基础研究

激光感生击穿的过程很复杂, 有许多因素的变化都会直接影响物质的电离特性, 因而影响所分析光谱的性质。这些因素包括: 脉冲激光的脉宽和形状、激光波长、激光能量、测量物质的化学特性和物理特性、环境气体的组分和压强、光电检测器的特性、观察的方位等。激光感生击穿光谱的基础研究主要是上述因素对激光感生击穿光谱影响的研究。

对激光感生等离子体的形成机制的研究自 70 年代以来均有研究, 现已经形成较为完整的体系, 可参照相关书籍和文献^[4,5]。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目 (G199022212); 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, 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。

E-mail: yuliangying @263.net

收稿日期: 2003-01-04; 收到修改稿日期: 2003-07-25

由于影响激光感生击穿光谱的参数众多,对此方面研究的文章更是多不胜数。下面代表性地列举了一些研究者的研究工作。

SINGH^[6]等人以 Sn 和 As 的氢化合物为研究对象,比较了背景气体是 He 气和 N₂ 气体时不同的气体压力对 LIBS 光谱信号的影响。他们发现,压力为 10.1308 × 10⁴ Pa 时光谱信号明显比压力为 3.999 × 10⁴ Pa 时强;当充入的背景气体为 N₂ 气体时,背景光谱比充入 He 气体时明显,充入 He 气体还有助于提高光谱信号的信噪比,也有利于激光感生击穿现象的产生;充入的气体是 He 气时,Sn 元素的最小检测限只有充入 N₂ 气体时的 1/4。

LEE^[7]等人讨论了激光波长和气体组分对铜靶的击穿光谱的影响。铜靶密封在真空室中,真空室中充惰性气体。他们发现当真空中充 He 气比充 Ar 气时等离子体的自吸收效应明显一些。光谱线的线宽与所充入的惰性气体没有关系。作者还指出激光感生击穿光谱的展宽主要是多普勒展宽,激光等离子体的激发温度随激光波长的减小而明显升高,短波长激光器比较适合激光感生击穿光谱实验。

RUSAK^[8]等人对对象中水的含量对 LIBS 光谱的影响进行了研究。研究对象是一个压缩的 CaCO₃ 小球。他们发现,随着对象中水重量的百分比的增加,相应的辐射强度线性降低。当水重量的百分比从 0 增加到 30% 时,Ca 离子在 393.4nm 处的辐射线强度降低了一个量级。在石墨中加入 PbCl₂ 进行研究时发现,不论水重量的百分比为多少,从铅的辐射线和波耳兹曼图中得到的温度始终在 10000 K 左右。而且,所产生的等离子体的大小几乎与水重量的百分比没有关系。因此,辐射线强度的降低主要是由于激光脉冲作用的样品重量百分比的降低,此时对应的水重量的百分比正好增加。

在国内,也有许多学者^[9~13]就激光感生击穿光谱方面进行了大量的基础研究。

1.2 自由定标模型

数据定标是实验测量分析中的一个十分重要的环节。要实现激光感生击穿光谱的定量测量,需要对谱线进行定标。目前,在理论上人们提出了一种自由定标的方法^[14~18]。该自由定标方法的简述如下:根据几组相关的实验相对数据(定标前),不需要进行实验定标,直接经过理论计算得到定标曲线,从而达到定标的目的。

等离子体本身会部分吸收自身辐射的光子,这

就是等离子体的自吸收效应。由于影响激光等离子体的参数众多,以及等离子体内部的自吸收效应的影响,激光感生击穿光谱的实验重复性不是很高。直接根据理论计算的定标曲线可以克服实验定标带来的误差,因此,研究者提出了自由定标模型。

自由定标模型描述如下:先不考虑等离子体的自吸收效应,认为该激光等离子体是一个光学薄等离子体,通过分析二维波耳兹曼平面计算分析元素浓度;然后考虑自吸收效应,该激光等离子体是一个光学厚等离子体,对已经计算的结果进行修正。下面详细地给出自由定标模型。

1.2.1 光学薄等离子体 忽略自吸收效应的等离子体是光学薄等离子体。在不考虑等离子体的自吸收效应时,设电子的高能级为 j ,低能级为 i ,等离子体中电离原子的电子从高能级向低能级跃迁。辐射谱线的强度为:

$$I_s^{ji} = FC_s \frac{g_j A_{ji} \exp(-E_j/kT)}{U_s(T)} \quad (1)$$

式中,下标 s 表示元素种类; C_s 和 A_{ji} 分别为测量物质中 s 元素的浓度和能级间跃迁几率; $U_s(T)$ 是配分函数; E_j 是高能级为 j 的能量值; k 是波耳兹曼常数; T 是等离子体温度; F 是实验常数。对上式两边取对数有:

$$\ln \left[\frac{I_s^{ji}}{g_j A_{ji}} \right] = -\frac{E_j}{kT} + \ln \left[\frac{C_s F}{U_s(T)} \right] \quad (2)$$

E_j 和等式左边对数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;再根据(1)式,对比同一元素两条谱线的相对强度,可以得出该元素浓度,从而得出定标曲线。

1.2.2 光学厚等离子体 光学厚等离子体不能忽略自吸收效应的影响。在考虑等离子体的自吸收效应时,设电子的高能级为 j ,低能级为 i ,等离子体中电离原子的电子从高能级向低能级跃迁。则辐射谱线的强度为:

$$I_{ji}(\nu) = F \frac{8\pi hc}{\lambda_{ji}^3} \frac{N_j}{N_i} \frac{g_i}{g_j} \int_0^\infty \{1 - \exp[-k(\nu)l]\} d\nu \quad (3)$$

式中, F 是实验常数; h 是普朗克常数; c 是光速; λ_{ji} 是跃迁波长; N_i , N_j , g_i 和 g_j 分别是 i 能级和 j 能级对应的电子数密度和简并度;吸收系数 $k(\nu)$ 是与辐射频率 ν 相关的量; l 是吸收长度,一般认为 l 也表示等离子体厚度。当系统处于完全热平衡状态时,原子(离子)的各个能态之间的分布,以及基态原子(离子)与进一步电离的基态离子之间的分布应当服

从 Boltzmann-Saha 分布。根据吸收系数 $k(\nu)$ 的定义,认为等离子体内部均匀时,得出总自吸收强度为:

$$A \approx 2\pi \frac{\Delta\nu_D}{\sqrt{\ln 2}} \int_0^{\infty} \{1 - \exp[-k(x)l]\} dx \quad (4)$$

式中, $\Delta\nu_D$ 是多普勒半强度宽度;比较(3)式和(4)式可以看出,总自吸收强度与辐射谱线的强度有很直接的关系。

在进行自由定标计算时,先联合(1)式和(2)式初步得出分析元素的浓度值,然后通过考虑自吸收效应,通过分析总自吸收强度与辐射谱线的强度之间的关系,对此浓度值进行修正。由此,可以直接通过一组谱线的相对强度分析出对应分析元素的含量值。

2 应用研究

激光感生击穿光谱从 1983 年以“LIBS”的缩写形式出现以来,学者们研究的重点就开始着力于 LIBS 测量技术的应用研究。近 20 多年来,LIBS 测量技术在各个行业都有不同程度的应用。早期,通过研究实验应用的 LIBS 装置如何提高测量精度;到上个世纪 90 年代中期开始出现便携式半定量的成品仪器 LIBS 仪器开始走向经济型,更加有利地深入到各行业中。

激光感生等离子体具有高温、高密度的特点,与 ICP (inductively-coupled plasma) 等离子体和普通的光电弧等离子体比较而言,其等离子体温度和电子密度分别为: $10^4 \text{ K} \sim 10^5 \text{ K}$, $6 \times 10^3 \text{ K} \sim 10^4 \text{ K}$, $5 \times 10^3 \text{ K} \sim 7 \times 10^3 \text{ K}$; $10^{15} \text{ e/cm}^3 \sim 10^{19} \text{ e/cm}^3$, $10^{11} \text{ e/cm}^3 \sim 10^{15} \text{ e/cm}^3$, 约 10^{15} e/cm^3 。因此,比较传统的光谱测量技术,激光感生击穿光谱技术具有以下优点:几乎适用于所有的物质,不论固体、液体或气体;试验对象不需要进行前处理,分析方便,而且研究对象再污染的几率很小;研究分析对象所需的量很小,对试验对象所在的整个系统无干扰;可以分析硬度特别高、难溶的物质,如陶瓷、超导体等;局部分析区域可以很小,空间分辨率可达 $1\mu\text{m}$ 的量级;同时对多种元素进行分析;能实现真正的快速分析。

近 30 年来,激光感生击穿光谱的应用研究成为该技术研究的重点和主题,激光感生击穿光谱也开始越来越广泛地应用于燃烧、冶金、水污染、土壤和空气污染、艺术品及染料鉴定等行业,特别是在像燃烧、冶金这些恶劣的工业环境中更加显示出这种测量方法的优越性。

2.1 激光感生击穿光谱的测量原理

当一束强脉冲激光聚焦后照射到测量对象上,

聚焦点的测量对象电离产生高温、高密度的等离子体。等离子体发出的光经过滤波器滤波,去掉环境光源和激发光源的光。然后经多色仪分光,使混合光成为按波长排列的单色光,在多色仪的出光口安装多通道的检测器 (ICCD) 进行检测。脉冲发生器和时间延迟发生器构成一个时序控制器,有效地控制激光脉冲发出和光信号检测之间的延迟时间,从而达到有效去除等离子体发出的连续背景光、分辨原子的特征谱线的目的。最后,根据光谱特征谱线波长得出所分析的元素种类;通过定标,对应谱线的强度就表示分析元素的浓度。图 1 为激光感生击穿光谱测量原理图。

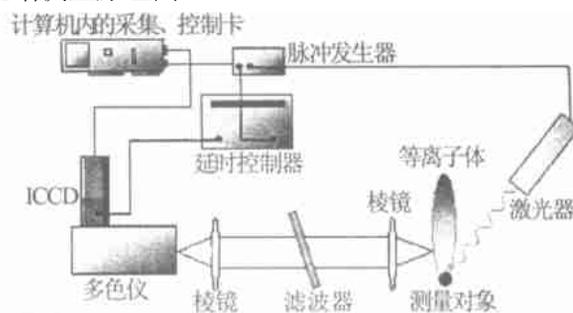


图 1 激光感生击穿光谱测量原理图

2.2 激光感生击穿光谱的应用

2.2.1 水、土、空气污染领域 激光感生击穿光谱的应用研究进行得最早、最深入的领域就是水、土、空气污染领域。Los Alamos 国家实验室在 7 年前就研制出了便携式的土壤探测仪——TRACER,一次测量分析时间小于 1min,测量深度可达 $60.96\text{cm}^{[19]}$ 。

为了说明激光感生击穿光谱的应用的潜力,CAPITELLI 和 COLAO 等^[20]通过分析土壤中的 Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb 和 Zn 等 7 种重金属元素,将激光感生击穿光谱的相对标准偏差 (RSD) 的平均值与用 ICP-AES 的测量的相对标准偏差的平均值进行了比较,比较结果见表 1。

表 1 LIBS 与 ICP-AES 测量结果的比较

元素	LIBS 的相对标准偏差平均值/ %	ICP 的相对标准偏差平均值/ %	ICP 浓度/ LIBS 浓度
Cr	1.61	1.43	0.65
Cu	9.11	1.00	1.16
Fe	3.02	1.01	1.02
Mn	5.56	0.89	0.57
Ni	14.18	0.79	0.25
Pb	5.32	2.26	0.47
Zn	11.55	1.00	0.84

可以看出,利用LIBS测量的结果波动性很大,这主要是因为激光等离子体的温度波动很大引起的。他们根据1999年COLAO等人^[21]提出的一个针对测量土壤中重金属的修正模型进行修正后,所得到的7种元素的测量浓度值与用ICP-AES的测量方法比较,误差都不超过6%。作者指出,相对于ICP-AES这种很成熟的测量方法而言,LIBS只是一种新兴的测量手段,还有许多方面没有完善;尽管LIBS方法目前还不是很完善,只能作为一种半定量的测量方法,但由于可以实现在线测量、一次分析多种元素等优点,它还是有广阔的应用前景,目前的困难是对影响LIBS测试结果的环境因素、激光与物质表面的作用过程对周围环境物理和化学参数的依赖性等理论问题不是很清楚。

ARCA等^[22]利用LIBS监测水污染,对水中含量较大的Si, Ca, Cl, Na和K等元素和含量小的Cr元素进行了定量分析,并给出定标曲线图;DUDRAGNE等^[23]将LIBS用于定性和定量分析空气中的F, Cl, S和C等4种元素。一次测量时间仅20s。

2.2.2 燃烧、冶金领域 燃烧和冶金的工业环境恶劣:噪声大、振动大、背景光强、环境温度高等。这些恶劣的环境给传统的光谱测量方法带来了很大的局限性,很难实现在线测量。比较而言,激光感生击穿光谱在此方面表现出极大的优越性。

在燃烧领域,美国Mississippi州立大学的DIAL实验室和livermore的Sandia国家实验室最早进行了系统的研究,主要应用于烟气的在线测量。目前已经研究开发了便携式的烟气在线分析仪。另外,澳大利亚的洁净能合作研究中心(cooperative research center for clean power)也研究开发了煤质快速分析仪,一次可以同时分析原煤中的20多种元素。

1997年,美国能源局^[24]和环保局联合了8家研究机构对烟气中As, Be, Cr, Cd, Pb和Hg等6种元素排放的连续控制、多道分析进行了研究。各实验单位采用由环保局提供的同样的中试规模烟气发生装置模拟烟气。分析的方法包括ICP-AES, X射线荧光光谱、微波感生等离子体光谱、火花感生击穿光谱和激光感生击穿光谱。其中Mississippi州立大学的DIAL实验室和Livermore的Sandia国家实验室采用LIBS方法。这两个实验室在1997年之后对该项研究仍在继续,相关结果分别在1999年^[25, 26]和2000年^[27, 28]有报道。

早期有关LIBS在燃烧领域应用的例子也很多。OTTESEN, WANG和RADZIEMSKI在1989年^[29]的一篇文章中提出了LIBS在燃煤环境测量的优点。同时, RADZIEMSKI在“Laser spectroscopy and its application”一书中的第五章^[2]中对激光感生击穿光谱在燃烧领域的早期应用有详细的介绍。

在冶金领域,激光感生击穿光谱的应用主要表现在两个方面:一是利用它的快速在线测量的优点,通过对冶金对象在线监测信息的反馈来远程计算机指导冶金过程;二是通过对矿石分析实现矿石勘测的目的。由于冶金环境温度高,测量分析时一般加一个前置的光纤探头。GRUBER等人^[30]在实验中,用一束长12m的光纤将等离子体辐射光信号传到分光仪器进行分光、检测,因为分析检测的ICCD不能太靠近温度特别高的热源。一次分析液态钢中的Cr, Cu, Mn和Ni等4种元素的浓度只花了7s。SUN等^[31]利用激光感生击穿光谱分析铁矿中的Mn和Si元素。

2.2.3 其它领域 激光感生击穿光谱不仅在上面提到的两个领域得到广泛的应用,同时也在皮肤和骨骼测量、古艺术品鉴定等领域常见报道。在这些领域能得到长足的应用,主要是利用激光感生击穿光谱的局部分析区域小、空间分辨率高、不破坏分析对象和能分析难溶物质等优点。下面列举一些典型的分析实例。

SUN等^[32]将LIBS方法用于测量人体皮肤中Zn的含量。所用的激光器峰值能量为60mJ,而一般研究LIBS方法的激光器峰值能量大于100mJ,因此他们对聚焦的控制更加严格,这主要是为了不破坏人体皮肤。这说明了激光感生击穿方法是分析人体皮肤中的痕量元素含量的一个有效的方法。

YOON等^[33]将LIBS方法用于定量分析古陶器的釉中的主要元素:Fe, Ca, Mg, Al和Si等。为了不破坏陶器表面,强激光聚焦点很小,对陶器表面的烧蚀作用可以忽略。作者指出,LIBS作为一种在线测量的方法在分析艺术品这个行业很有潜力,不用进行对象预处理。BURGIO等人^[34]联合了激光感生击穿光谱技术和喇曼显微技术分析了许多古代的油画和壁画、插画等。

SAMEK等^[35]利用LIBS研究钙化的物质中痕量元素含量。分析的对象包括婴儿的第1颗牙齿、小孩的第2颗牙齿、成人的牙齿;小腿骨和大腿骨。通过对这些对象的分析比较,研究钙化物的形成与自然环境、生理和医学的关系。

激光感生击穿光谱技术已经广泛地深入到各行各业。2002年,在盐湖城冬季奥运会上,LIBS得到了很好的应用效果;国际航空和宇宙航行局(NASA)设想将LIBS探头安装到火星漫游者(Mars)上,实现对火星表面的远距离监测。

3 结束语

激光感生击穿光谱在化学分析中的应用在过去20多年中得到了长足的发展。同时,利用激光感生击穿光谱技术来对工业过程(如冶金、采矿等)进行监测的仪器在国内也逐渐开始出现。该技术在那些需要进行过程监控、半定量测量、精细加工的领域有着广泛的应用。虽然普通的发射、吸收或荧光光谱的应用已经非常普遍和成熟,但由于激光感生击穿光谱的可以实现在线测量、测量对象广等特点,相信在不久的将来,激光感生击穿光谱技术将比那些传统的光谱技术更加深入到人们的生活中来。

参 考 文 献

- [1] RUSAK D A, CASTLE B C, SMITH B W *et al.* Trends in Analytical Chemistry, 1998, 17: 453~461
- [2] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. Laser spectroscopy and its application. New York: M Dekker, 1987. 351~415.
- [3] RADZIEMSKI L J, LOREE T R, CREMERS D A *et al.* Anal Chem, 1983, 55: 1246~1252.
- [4] CAPITELLI M, CAPITELLI F, ELETSKII A. Spectrochimica Acta, 2000, B55: 559~574.
- [5] SHEN Y R. The principles of nonlinear optics. New York: J Wiley & Sons, 1984. 528~554.
- [6] SINGH J P, ZHANG H S, YUEH F Y *et al.* Appl Spectrosc, 1996, 50: 764~773.
- [7] LEE Y I, SONG K, CHA H K *et al.* Appl Spectrosc, 1997, 51: 959~964.
- [8] RUSAK D A, CLARA M, AUSTIN E E *et al.* Appl Spectrosc, 1997, 51: 1628~1631.
- [9] MAN B Y, WANG X T, WANG G T. Appl Spectrosc, 1997, 51: 1910~1915.
- [10] 王公堂, 王象泰, 许炳章 *et al.* 中国激光, 1996, 23: 64~68.
- [11] 张树东, 冯旺军, 陈冠英 *et al.* 应用激光, 2000, 20: 155~158.
- [12] 宋一中, 李亮. 激光与红外, 2000, 30: 148~150.
- [13] 崔执凤, 黄时中, 陆同兴 *et al.* 中国激光, 1996, 23: 627~632.
- [14] GORNUSHKIN I B, ANZANO J M, KING L A *et al.* Spectrochimica Acta, 1999, B54: 491~503.
- [15] CIUCCIA, CORSIM, PALLESECHI V *et al.* Appl Spectrosc, 1999, 53: 960~964.
- [16] LAZIC V, BARBINI R, COLAO F *et al.* Spectrochimica Acta, 2001, B56: 807~820.
- [17] BULAJIC D, CORSI M, CRISTOFORETTI G *et al.* Spectrochimica Acta, 2002, B57: 339~353.
- [18] BORGIA I, BURGIO L M F, CORSI M *et al.* J Cult Heritage, 2000, 1: 281~286.
- [19] CREMERS D A, EBINGER M H. Journal of Environmental Quality, 2001, 30: 2002~2010.
- [20] CAPITELLI F, COLAO F, PROVENZANO M R *et al.* Geoderma, 2002, 106: 45~62.
- [21] FANTONI R, BARBINI R, COLAO F *et al.* 31th EGAS conf on atomic spectroscopy. Marseille: European Physical Society, 1999. 352~357.
- [22] ARCA G, CIUCCI A, PALLESECHI V *et al.* Appl Spectrosc, 1997, 51: 1102~1105.
- [23] DUDRAGNE L, ADAM P, AMOUROUX J. Appl Spectrosc, 1998, 52: 1321~1327.
- [24] LEMIEUX P M, RYAN J V, FRENCH N B *et al.* Waste Management, 1998, 18: 385~391.
- [25] ZHANG H S, YUEH F Y, SINGH J P. Appl Opt, 1999, 38: 1459~1466.
- [26] SINGH J P, YUEH F Y, SU C F. DE Report FG02-93CH 10575. Mississippi State: US Department of Energy, 1998. 42~54.
- [27] BUCKLEY S G, JOHNSEN H A, HENCKEN K R *et al.* Waste Management, 2000, 20: 455~462.
- [28] CARRANZA J E, FISHER B T, YODER G D *et al.* Spectrochimica Acta, 2001, B56: 851~864.
- [29] OTTESEN D K, WANG J C F, RADZIEMSKI L J. Appl Spectrosc, 1989, 43: 967~976.
- [30] GRUBER J, HEITZ J, TRASSER H *et al.* Spectrochimica Acta, 2001, B56: 685~693.
- [31] SUN Q, TRAN M, SMITH B W *et al.* Analytica Chimica Acta, 2000, 413: 187~195.
- [32] SUN Q, TRAN M, SMITH B W *et al.* Talanta, 2000, 52: 293~300.
- [33] YOON Y, KIM T, YANG M *et al.* Microchemical Journal, 2001, 68: 251~256.
- [34] BURGIO L, MELESSANAKI K, DOULGERIDIS M *et al.* Spectrochimica Acta, 2001, B56: 905~913.
- [35] SAMEK O, BEDDOWS D C S, TELLE H H *et al.* Spectrochimica Acta, 2001, B56: 865~875.