

文章编号:1001-9014(2007)01-0052-04

基于激光诱导离解光谱技术的元素识别方法

亓洪兴, 舒嵘, 马德敏, 何志平, 吕刚

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘要:阐述了激光诱导离解光谱技术的工作原理, 论述了激光诱导离解光谱技术的元素识别过程, 分析了元素识别误差存在的原因, 有针对性地提出了基于标准样品原子谱线的元素识别方法, 建立了一套激光诱导离解光谱探测试验系统, 对标准样品和待测样品进行了相关试验, 试验结果证明了基于标准样品的元素识别方法的可行性和识别优势.

关键词:激光诱导离解光谱技术; 元素识别; 原子谱线; 硅阵列; 光栅光谱仪

中图分类号: TN247; TH744. 11 **文献标识码:** A

ELEMENTAL RECOGNITION METHOD BASED ON LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

QI Hong-Xing, SHU Rong, MA De-Min, HE Zhi-Ping, LV Gang

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200083, China)

Abstract: The working principle of the laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) was interpreted. The elemental recognition process was discussed. The reason for elemental recognition error was analyzed. A recognition method based on the standard samples was suggested. A LIBS experimental system was setup and the experiments for the standard and unknown samples were carried out. The feasibility and the recognition advantages of the method were proved by the experimental results.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy; elemental recognition; atomic spectra; silicon array; grating spectrometer

引言

激光诱导离解光谱技术, 英文通常称作 Laser-induced breakdown spectroscopy (以下简称 LIBS), 是激光技术和光谱技术相结合的产物, 在分析物质元素组成方面具有很强的技术优势和应用潜力. LIBS 基于激光诱导等离子体辐射出来的原子光谱进行物质元素成分分析, 与其他分析技术相比, 只用微克量级的样品进行分析, 对被测样品破坏很小; 在分析前不需要样品制备; 不需要把样品转移到实验室, 可以快速实时在线分析; 具有远距离探测能力, 可以探测高温、有毒、强辐射等不宜接触条件下的样品; 具有 ppm 量级的探测灵敏度, 可以对样品中的痕量元素进行探测. 虽然激光诱导离解现象早在 20 世纪 60 年代就被人们发现, 但 LIBS 走向实用化是最近几年才实现的事情, 这其中起决定作用的是激光器^[1]的

小型化和基于硅阵列探测器的多通道光栅光谱仪^[2]的技术成熟. 在 LIBS 发展史中, 硅阵列多通道光栅光谱仪取代光栅扫描型单色仪是 LIBS 技术从实验室研究走向实际应用的里程碑, 原因是只有硅阵列光栅光谱仪能够实现激光脉冲单次激发、所有元素同时探测的特点, 从而保证 LIBS 快速实时在线分析的优势. 在硅阵列光栅光谱仪中, 硅阵列光敏元对光栅的光谱面作空间采样, 每个光敏元对应一个波长位置, 它们之间的对应关系通过波长校准来确定, 但是每个光敏元对应的波长位置与真实的波长位置总有一定的偏差, 这就是所谓的光谱仪“波长准确度”问题. 由于这个问题的存在, 如果直接利用光谱仪输出的原始数据进行元素种类的识别就会带来识别误差, 而且不可避免. 本文针对存在的问题提出一种基于标准样品原子谱线的 LIBS 元素识别方法, 原则上使得识别误差变为零. 本文首先介绍

收稿日期: 2006-05-06, 修回日期: 2006-11-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60678057)

作者简介: 亓洪兴(1977-), 男, 山东莱芜人, 中国科学院上海技术物理研究所物理电子学专业博士研究生, 研究方向: 激光光谱技术.

Received date: 2006-05-06, revised date: 2006-11-20

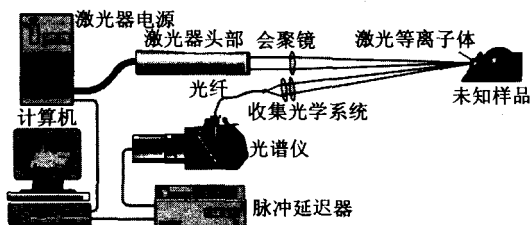


图1 LIBS 的工作原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS system

LIBS 的工作原理,然后论述 LIBS 元素识别过程以及识别误差存在的原因,提出解决方案,最后建立试验系统,获取试验数据,验证方案的可行性,得出结论.

1 LIBS 的工作原理

LIBS 系统通常由激光器、会聚收集光学系统、样品台、光谱仪(分光系统和光谱探测系统)、脉冲延迟器和计算机组成,图1是其工作原理图.激光器提供激发光源;光学系统用来会聚激光束和收集激光诱导等离子体的辐射光谱;光谱仪实现等离子体光谱的谱分析和光电转换;脉冲延迟器实现光谱仪探测器的曝光控制;计算机完成数据采集和后续处理.如图1所示,激光器发出的激光脉冲经过一个会聚透镜在样品表面形成直径小于1mm的会聚光斑,对于典型的激光脉冲能量(100mJ)和脉冲宽度(10ns),会聚光斑处的能量密度很容易达到 GW/cm^2 量级,如此高的能量密度使得会聚光斑处微量物质发生“多光子吸收”效应,即样品中的原子和分子吸收了一定数量的光子导致自身电离;电离出的自由电子在激光电场的加速作用下和其他的原子发生碰撞获取能量;当电子获取足够多的能量以后,碰撞又使得更多原子电离,从而导致电子密度随着时间指数增加;当电子密度增加到一定阈值,会聚点处物质被击穿或者离解从而形成高温高压的等离子体,并伴随着清脆的爆破声和强烈的火花.等离子体在随后的膨胀和冷却过程中,相继辐射出强的连续谱背景和原子谱线.等离子体辐射出来的原子谱线的波长和元素的种类一一对应,原子谱线可以看作是元素的“指纹”,通过原子谱线的波长可以识别元素的种类.另外,原子谱线信号的相对强度和对应元素的含量具有一定的量化关系,通过分析谱线的强度可以对样品中元素的含量作定量的测定.

2 LIBS 元素识别准确度与光谱仪的波长准

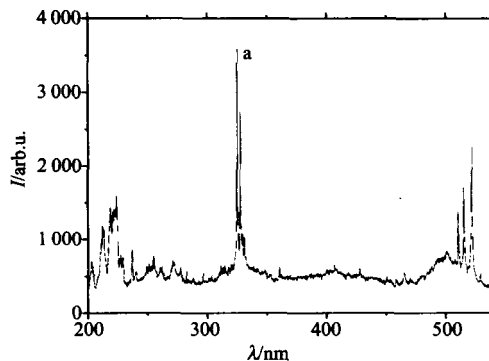


图2 样品原子谱线

Fig. 2 Atomic spectra of a sample

准确度关系

LIBS 系统中光谱仪负责对等离子体辐射出来的原子谱线作谱分析,谱分析以后给出原子谱线峰值所对应的波长值,根据波长值查“标准原子谱数据库”就得到了此波长值对应的元素种类.举例说明这个过程:假设一次 LIBS 试验获取的某种样品的原子谱线如图2所示,横坐标代表波长,纵坐标代表谱线的相对强度.首先确定原子谱线 a 所对应的波长值,也就是谱线 a 的峰值点对应的横坐标,假设这个坐标是 X,然后查“标准原子谱数据库”发现 X 正好是 Y 元素的原子谱线,所以确定样品中含有 Y 元素.

以上只是一种理想情况下的 LIBS 元素识别过程,实际上由于光谱仪“波长准确度”问题的存在,即使谱线 a 的峰值点对应的横坐标是 X,也不能完全肯定谱线 a 对应的真实波长就是 X,因为在光谱仪波长准确度决定的误差范围内的所有值都是可能的真实值.假设光谱仪波长准确度是 $\pm V$,那么从 $X - V$ 到 $X + V$ 范围内的所有值都是可能的真实值.可以想象,当用 X 作为谱线 a 的真实波长去和“标准原子谱数据库”对照时,识别误差是必然存在的.

由此可以看出,LIBS 元素识别误差的主要来源是光谱仪的“波长准确度”问题,而“波长准确度”问题的存在是由于硅阵列光栅光谱仪的工作性质和基于标准灯谱线的波长校准方法^[3-5]决定的,只能设法减小“波长准确度”的范围,不可能完全避免.

3 基于标准样品的 LIBS 元素识别方法

上文指出,LIBS 元素识别过程中如果只依赖于光谱仪输出的原始数据(即谱线峰值点和波长坐标的对应关系),必然存在一定的识别误差.可以设

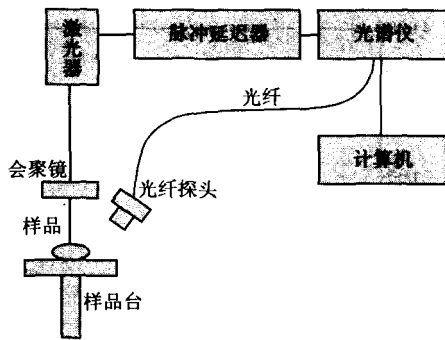


图3 LIBS 试验装置
Fig. 3 Schematic diagram of the LIBS setup

想,如果在 LIBS 系统探测未知样品之前,事先对一组标准样品(高纯度,元素组成已知)进行了 LIBS 探测分析,获取这组标准样品的原子谱线数据,那么这组数据中的每一条谱线对应的元素种类都是已知的;如果以这组数据作为标准和 LIBS 系统获取的未知样品的原子谱线数据进行对照,那么原则上元素识别误差将变为零。

本文建立了一套 LIBS 试验系统,以验证这种基于标准样品的 LIBS 元素识别方法. 试验采用高纯度的氯化镁和氯化钙作为标准样品,采用人工合成样品(元素组成事先已知,含有镁钙两种元素)作为“未知样品”. LIBS 试验系统装置如图 3 所示,主要有 Nd:YAG 激光器(工作波长 1064nm,脉宽 7ns,最高重复频率 20Hz,最大脉冲能量 150mJ)、会聚收集光学系统、硅阵列光栅光谱仪(响应波长 200 ~ 600nm,光谱采样间隔 0.2 nm)、脉冲延迟器和计算机组成. 首先对两种标准样品进行 LIBS 探测分析,获取标准原子光谱数据;然后对合成样品探测分析,获取待测元素原子光谱数据;最后两者对照. 试验数据如图 4 所示,横坐标代表波长,纵坐标代表谱线的相对强度;图 4a 是标准氯化镁样品和待测样品的谱线对照图;图 4b 是标准氯化钙样品和待测样品的谱线对照图;图中标注的波长值分别对应镁元素和钙元素的某条原子谱线;对照结果显示人工合成样品中必定含有镁元素和钙元素;结论和事实相符,充分证明了这种识别方法的可行性。

基于标准样品的 LIBS 元素识别方法在抑制随机误差方面具有优势,比如硅阵列器件对光栅光谱面进行空间采样,对于相邻两个微米级尺寸的光敏元,信号峰值到底落在哪一个上,往往带有一定的随机性,在这种情况下,如果仅仅依靠“谱线峰值对照”,就容易出现一定的识别误差,而通过“谱线轮

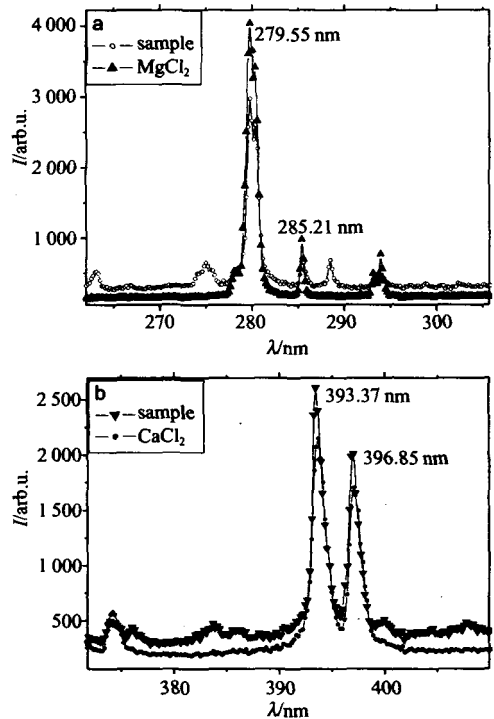


图4 LIBS 试验结果
Fig. 4 Result of the LIBS experiment

廓对照”,依靠人脑或者计算机的智能判读,识别误差就会大大降低. 另外,在低探测信噪比情况下,各种系统随机误差引入的识别噪声变得显著起来,单单依靠传统的峰值对照法,势必增大识别误差;而利用“多谱线轮廓”对照,加上智能判读,很容易就消除低信噪比带来的识别噪声. 图 5 所示是未知样品的低信噪比谱线和铝标准样品谱线的对照图,从两个铝原子谱线特征峰轮廓上很容易识别出未知样品中含有铝元素,甚至不必关心谱线的峰值位置。

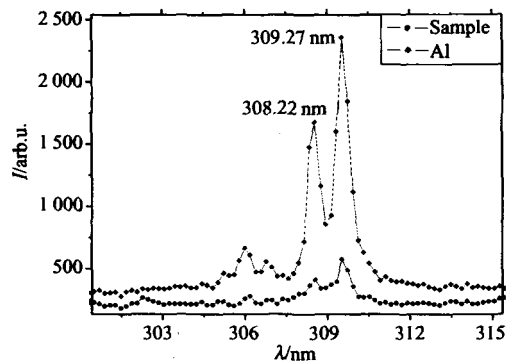


图5 低信噪比试验结果
Fig. 5 Result of the low S/N experiment

4 结论

随着激光器技术和光谱探测技术的发展, LIBS 的应用潜力将逐渐发挥出来. 本文在 LIBS 技术应用研究过程中, 针对光栅光谱仪“波长准确度”引入的 LIBS 元素识别误差问题, 提出了基于标准样品原子光谱的元素识别方法. 这种识别方法利用标准样品的原子谱线和未知样品的原子谱线进行对照, 从谱线峰值和谱线轮廓两个角度对照识别, 极大的减小了识别误差, 在低探测信噪比的情况下也能较好的识别, 同时具有抑制特定随机误差的能力, 具有一定的工程应用价值.

REFERENCES

- [1] XU Dai-Sheng, WANG Jian-Yu. Interactional effect between laser cheating jammer and laser guidance system[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (徐代升, 王建宇. 激光欺骗式干扰与激光制导系统相互作用效应研究. *红外与毫米波学报*), 2006, 25(1): 77—80.

- [2] XU Wei-Ming, WANG Jian-Yu, SHU Rong, et al. Theoretical analysis of geometrical rectification accuracy for linear pushbromm imaging spectrometer [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (许卫明, 王建宇, 舒嵘, 等. 线列推扫成像光谱仪几何校正误差的理论分析. *红外与毫米波学报*), 2006, 25(2): 109—112.
- [3] CHEN Gang, WEN Zhi-yu, WU Ying, et al. Influences on spectrum line position caused by light activated element's swidth of electrophotonic array [J]. *Acta Photonica Sinica* (陈刚, 温志渝, 吴英, 等. 光电探测器阵列光敏元宽度对谱线峰值位置影响的研究. *光子学报*), 2002, 31(3): 297—301.
- [4] MIAO Chun-an, MA Ren-hong. Wavelength accuracy and wavelength calibration of spectromete [J]. *Chinese Journal of scientific Instrument* (苗春安, 马仁宏. 光谱仪器的波长准确度及波长校准. *仪器仪表学报*), 1997, 18(6): 591—595.
- [5] XUE Zhong-min, YU Bing-xi. Wavelength calibration for PC20002PC/104 spectrometer [J]. *Optics and Precision Engineer* (徐中民, 禹秉熙. 对 PC20002PC/104 型光谱仪的波长定标. *光学精密工程*), 2004, 12(1): 11—14.

(上接 37 页)

中使用. 该合成放大器在 Ka 频段实测最大饱和输出功率为 6W, 带宽为 1.7GHz, 最大合成效率估计为 87%, 所获指标目前在国内还未见相关报道. 此外该合成器所具有的良好散热特性及大规模空间功率合成潜力将会使之成为毫米波频段中、高功率放大器方案中一种具有很强竞争力的实际结构.

REFERENCES

- [1] JIA Yun-Feng, LAI Guo-Jun, LIU Pu-Kun. Simulation and design of a Ka band fundamental wave gyro traveling wave tube amplifier [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (贾云峰, 来国军, 刘濮鲲. Ka 波段基波回旋行波管放大器的模拟与设计. *红外与毫米波学报*), 2005, 24(5): 386—389.
- [2] Nai Shuo-Cheng, Peng Cheng-Jia, Rensch D, et al. A 120-W X-band spatially combined solid-state amplifier [J]. *IEEE Trans. On Microwave Theory and Techniques*. 1999, 47:2557—2561.

- [3] Nai Shuo-Cheng, Angelos A, Michael G, et al. 40-W CW broad-band spatial power combiner using dense finline arrays [J]. *IEEE Trans. On Microwave Theory Techniques*, 1999, 47:1070—1076.
- [4] XIE Xiao-Qiang, LIN Wei-Gan, XU Rui-Min. New-style millimeter wave power combining circuit [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (谢小强, 林为干, 徐锐敏. 一种新型的毫米波功率合成电路. *红外与毫米波学报*), 2006, 25(1): 25—28.
- [5] Jeong J, Kwon Y, Lee S, et al. 1.6-and 3.3-W power amplifier modules at 24 GHz using waveguide-based power-combing structures [J]. *IEEE Trans. On Microwave Theory Techniques*, 2000, 48(12): 2700—2708.
- [6] Verer C, Hoefer W. Quarter-wave matching of waveguide to finline transitions [J]. *IEEE Trans. On Microwave Theory Techniques*, 1984, 32(12): 1645—1648.
- [7] Begeman G. An X-band balanced fin-line mixer [J]. *IEEE Trans. On Microwave Theory Techniques*, 1978, 26(12): 1007—1011.