

基于激光诱导击穿光谱技术的水垢成分分析

王玉琴¹, 宋小荣¹, 罗文峰², 赵小侠³

(1. 郑州大学 教育技术中心 河南 郑州 450001; 2. 西安邮电大学 电子工程学院 陕西 西安 710121;
3. 西安文理学院 物理与机械电子工程学院 陕西 西安 710065)

摘要: 将1 064 nm 激光聚焦到水垢上产生等离子体, 通过分析水垢等离子体光谱, 定性地证认元素钙和镁. 通过10条钙原子谱线的 Boltzmann 图, 计算得到水垢等离子体的电子温度是4 793 K. 通过测量镁原子谱线285.21 nm 的 Stark 展宽, 求得水垢等离子体的电子密度是 $6.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 实验结果表明, 激光诱导产生的水垢等离子体满足局部热力学平衡模型, 并处于光学薄状态, 等离子体的频率是 $2.2 \times 10^{13} \text{ Hz}$, 韧制吸收系数为 8.87 cm^{-1} .

关键词: 激光诱导击穿光谱; 原子发射光谱; 等离子体; 水垢

中图分类号: O 53

文献标志码: A

文章编号: 1671-6841(2013)04-0063-05

DOI: 10.3969/j.issn/1671-6841.2013.04.013

0 引言

水垢不但浪费大量能源, 还对人们的身体、生活以及生活用品都有着极其严重的损害. 有效清除水垢必须知道其元素组成, 常见的元素检测方法有质谱法、原子吸收法和电感耦合等离子体发射光谱法等^[1]. 这些检测方法首先需要将试样蒸发汽化, 然后再利用相应仪器进行检测, 非常费事且效率较低^[2].

随着激光技术的出现, 将高功率激光聚焦到物质表面会产生明亮的等离子体, 在等离子体演化过程中会有大量的谱线辐射出来, 利用光谱仪探测和分析这些特征谱线, 可以证认出物质中所含的元素信息. 这种分析方法叫做激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, 简称 LIBS)技术^[3-7]. 由于试样的蒸发、原子化和激发是在一个脉冲作用时间内完成的, 因此该技术分析速度快且效率高; 另外, 用该技术进行元素分析时, 只需要光学接触, 因此借助于光纤设备, LIBS 方法可以分析数百米距离外的目标, 非常适用于危险环境或恶劣条件下物质成分的检测^[4]. 目前, LIBS 技术已在土壤污染监测、冶金、医学、考古、军事安全等领域得到广泛的研究^[8].

利用激光产生等离子体较为简单, 但是激光与物质相互作用的过程非常复杂, 不仅依赖于所用激光器的参数(激光波长、脉冲宽度、脉冲能量等), 还与被研究材料的光电特性有关, 同时, 材料所处环境气体的类型和压力都会对实验结果产生较大影响^[5].

作者利用 LIBS 技术研究了水垢的主要元素组成, 重点研究了水垢等离子体的特征参数(电子温度和电子密度). 因为谱线的强度强烈地依赖于电子温度和电子密度, 通过这些参数的研究有助于理解激光与物质相互作用机理. 另外, 利用实验结果研究了等离子体满足的物理模型、等离子体吸收效应、等离子体频率和韧制吸收系数.

1 实验装置

如图1所示, LIBS 实验装置由光源产生系统、信号探测系统和实验材料组成. 实验所用调 Q Nd: YAG 激光器(SGR, Beamtech Optonics)的参数如下: 激光波长1 064 nm, 脉冲宽度19.7 ns, 脉冲能量135 mJ, 重复频

收稿日期: 2013-03-12

基金项目: 陕西省教育厅科研计划项目, 编号2013JK0620; 西安市科技计划项目, 编号CX12189WL02.

作者简介: 王玉琴(1974-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事光学应用及教育技术研究. E-mail: wangyuqin@zzu.edu.cn.

率 1 Hz. 五通道光谱仪 Avanspec-2048FT-5 的参数如下: 光谱探测范围 200 ~ 700 nm, 光学分辨率为 0.06 nm (2 400 grooves/mm) 和 0.08 nm(1 800 grooves/mm). 水垢采集于电热水器内壁, 水来自于西安市自来水厂.

2 结果与分析

2.1 水垢等离子体发射光谱

图 2 是激光诱导水垢等离子体辐射光谱图, 在连续背景辐射上叠加着大量的原子发射谱线和离子发射谱线. 实验发现, 在等离子体形成初期, 以背景辐射为主, 背景辐射的形成机制主要是自由辐射和自由束缚辐射^[4]. 随着时间的演化, 连续背景辐射迅速降低, 离子辐射和原子辐射逐渐变强. 为了得到较大的信号背景辐射比, 实验采取的时间延迟是 5 μs, 积分时间是 2 ms.

天然水中一般都含有少量的钙离子和镁离子, 长时间煮沸, 会形成难溶的碳酸钙、碳酸镁和氢氧化镁等, 这些物质从水中析出, 形成沉淀. 由图 2 可以看到大量的钙原子谱线和镁原子谱线.

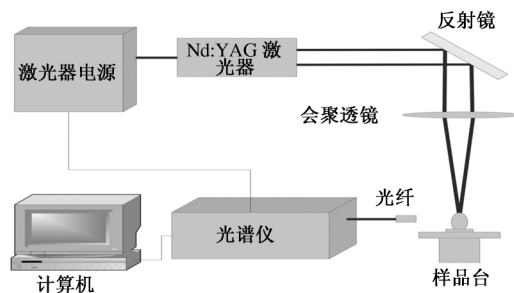


图 1 LIBS 实验装置
Fig. 1 LIBS experimental setup

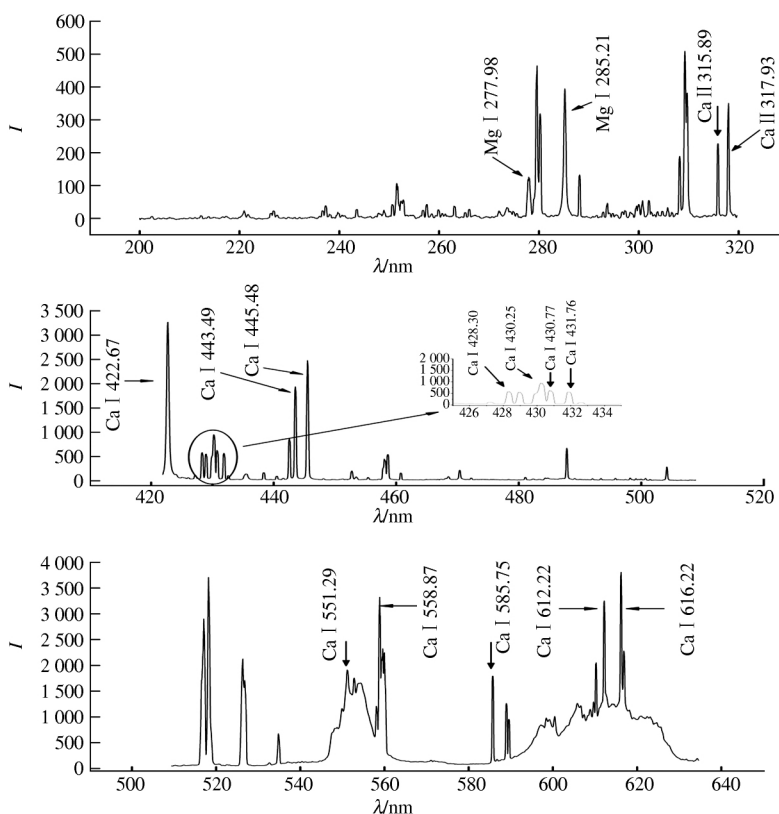


图 2 激光诱导水垢等离子体光谱图
Fig. 2 Segments of emission spectra of laser-induced water scale plasma

2.2 电子温度的求解

电子温度是描述等离子体的一个重要参数. 在等离子体中存在不同的温度, 比如, 描述电子速度满足麦克斯韦分布的电子温度, 描述原子能级上布局分布的激发温度, 描述粒子电离态分布的离子温度等. 在局部热力学平衡条件下, 不同的温度近似相等, 可以用电子温度统一描述^[4]. 当等离子体满足局部热力学平衡时, 不同能级上原子数的分布满足 Boltzmann 分布, 公式^[5]如下:

$$\ln\left(\frac{\lambda_{mn} I_{mn}}{h c g_m A_{mn}}\right) = -\frac{E_m}{k T_e} + \ln\left(\frac{N(T)}{U(T)}\right), \quad (1)$$

其中, λ_{mn} 是谱线的波长, I_{mn} 是谱线的强度, E_m 是 m 能级的激发能量, g_m 是 m 能级的统计权重, A_{mn} 是自发跃迁

几率, T_e 是等离子体的电子温度, h 是 Planck 常数, c 是真空中光速, k 是 Boltzmann 常数, N 和 U 分别是粒子数密度和配分函数.

选取多条同类型、同电离态原子谱线,以公式(1)等号左边式子为纵坐标, E_m 为横坐标建立 Boltzmann 分布图. 通过线性拟合,由斜率就可以推出等离子体的电子温度. 谱线的激发能量变化范围越大,测量出的等离子体温度越准确. 如图 3 所示,选择了 10 条钙原子发射谱线建立 Boltzmann 图,线性相关系数为 0.986 05. 利用拟合结果求得等离子体的电子温度是 4 793 K,所用谱线的相关参数^[9]见表 1.

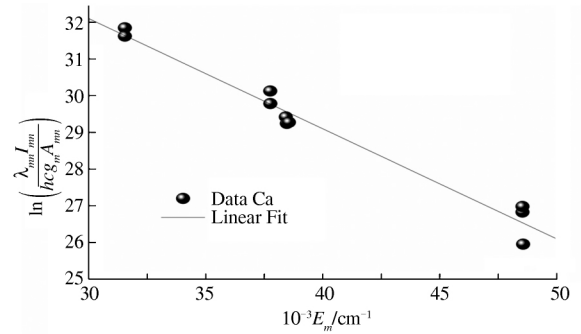


图 3 基于 10 条钙原子谱线的 Boltzmann 图
Fig. 3 Boltzmann plot with ten Ca emission lines

表 1 所用谱线的相关参数

Tab. 1 Physical parameters for emission lines

波长/nm	E_m / cm^{-1}	$10^{-7} A_{mn} / \text{s}^{-1}$	g_m	波长/nm	E_m / cm^{-1}	$10^{-7} A_{mn} / \text{s}^{-1}$	g_m
299.49	48 537	3.67	3	431.86	38 464	7.40	3
299.96	48 537	2.79	3	443.49	37 751	6.70	5
300.69	48 563	7.50	5	445.48	37 757	8.70	7
428.30	38 551	4.34	5	612.22	31 539	2.87	3
430.77	38 417	19.90	1	616.22	31 539	4.77	3

2.3 电子密度的求解

电子密度是描述等离子体的另一个重要参数,该参数对于等离子体中各种粒子建立局部热力学平衡至关重要^[6]. 利用光谱求解等离子体中的电子密度较为准确的方法是测量谱线的展宽宽度. 在激光诱导产生的等离子体中,造成谱线展宽的重要机制是 Stark 展宽,这是由于原子受到邻近带电粒子的电场作用的结果, Stark 展宽宽度与电子密度的关系^[10]为

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) + 3.5A \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right)^{1/4} (1 - 1.2N_D^{-1/3}) \omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right), \quad (2)$$

其中, $\Delta\lambda_{1/2}$ 是谱线的展宽宽度, ω 是电子碰撞参数, A 是离子的展宽参数, N_e 是等离子体的电子密度, N_D 是 Debye 球中的粒子数. 实验证明 Stark 展宽主要受电子碰撞的影响,离子的碰撞在线翼处,它是造成谱线不对称的原因^[11]. 因此,式(2)可以简化为

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right). \quad (3)$$

图 4 是镁原子谱线 285.21 nm 的 Stark 展宽图. Stark 展宽造成的谱线轮廓基本上是 Lorentz 型^[11],其数学表达式^[12]为

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \times \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}, \quad (4)$$

其中, y_0 是连续背景辐射强度, x_c 是谱线中心波长, w 是谱线的半高全宽. Lorentz 函数拟合镁原子谱线的相关系数是 0.99,该谱线的半高全宽是 0.498 nm. 扣除仪器增宽,利用已知的电子碰撞参数^[13],最终求得等离子体的电子密度是 $6.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

2.4 局部热力学平衡模型

求解等离子体电子温度和电子密度时,假设等离子体处于局部热力学平衡状态,按照局部热力学平衡假定,原子和离子在不同能级上的布局完全由电子的碰撞决定,而将辐射的作用予以忽略,这就需要有足够高的电子密度^[11]. 实验证明,为了实现局部热力学平衡,等离子体中的电子密度至少要满足如下公式^[14]:

$$N_e \geq 1.4 \times 10^{14} T^{1/2} (\text{eV}) [\Delta E (\text{eV})]^3, \quad (5)$$

式中, ΔE 是等离子体中原子或离子相邻能级的最大间隔, T 是电子温度. 实验中所用谱线的最大能级间隔是

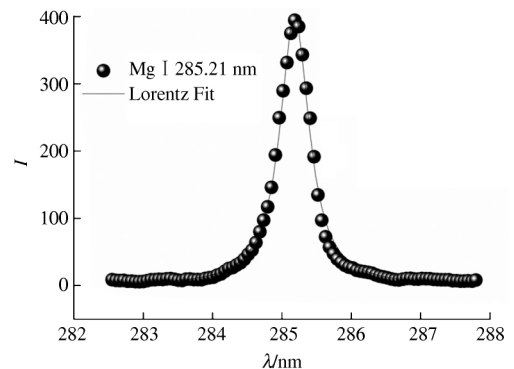


图 4 镁原子谱线 285.21 nm 的 Stark 展宽图
Fig. 4 Stark broadened profile of Mg I 285.21 nm

4.14 eV, 利用求得的电子温度, 为了达到局部热力学平衡状态, 等离子体的电子密度应至少满足 $6.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 该值远小于实验所求得的电子密度 $6.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 因此, 本实验所得的等离子体满足局部热力学平衡模型。

2.5 光学薄模型

在求解等离子体特征参数时, 也需要考虑辐射的再吸收问题, 也就是说等离子体需要满足光学薄^[11]。这个问题可以从两方面来研究: 一方面, 从实验中所用谱线的外形来看, 在中心频率附近既没有出现平顶, 也没有出现凹陷, 这说明所用谱线不存在自吸收或自蚀现象^[4]。另一方面, 按照 Boltzmann 分布, 处于光学薄等离子体中, 如果两条谱线上能级激发能相等的话, 对应的谱线强度比(I_2/I_1) 应该等于 $(g_2 A_{21}/\lambda_2)/(g_1 A_{11}/\lambda_1)$ 。以 Ca I 299.96 nm 和 Ca I 299.49 nm 为例(参数见表1), 它们的理论比值是0.8, 实验测得的强度比值是0.9, 在实验误差范围内, 这两个值近似相等。这两方面的讨论表明实验得到的等离子体满足光学薄模型。

2.6 等离子体频率和韧制吸收系数

等离子体对激光的屏蔽效应主要通过两种机制^[15]: 一是等离子体对激光的反射; 二是等离子体对激光的吸收。当等离子体的频率大于激光光子频率时, 激光将会被反射。等离子体的频率与等离子体的电子密度的关系为

$$\nu_p = 8.9 \times 10^3 N_e^{0.5}. \quad (6)$$

将实验得到的电子密度 $6.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 代入(6)式, 求得等离子体的频率为 $2.2 \times 10^{13} \text{ Hz}$, 小于 1 064 nm 对应的光子频率 10^{14} Hz , 因此, 本实验水垢等离子体对激光的反射作用可以忽略。

激光加热等离子体的主要机制是韧制吸收^[15], 其吸收系数为

$$\alpha_{IB} = 1.37 \times 10^{-35} \lambda^3 N_e^2 T_e^{-1/2}, \quad (7)$$

其中 λ 是激光波长, N_e 和 T_e 分别是等离子体的电子密度和电子温度。将实验测量的等离子体参数代入(7)式, 计算得到韧制吸收系数为 8.87 cm^{-1} 。

3 结论

利用 LIBS 技术定性研究了水垢等离子体。激光波长是 1 064 nm, 脉冲能量是 135 mJ, 通过定性分析水垢等离子体的光谱, 至少证认出元素钙和镁。利用 Boltzmann 算法和 10 条钙原子谱线, 计算得到水垢等离子体的电子温度是 4 793 K。通过测量镁原子谱线 285.21 nm 的 Stark 展宽, 得到水垢等离子体的电子密度是 $6.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 该值远大于达到局部热力学平衡所需的电子密度的最小值, 因此, 实验产生的等离子体满足局部热力学平衡模型。定性、定量分析表明实验得到的等离子体处于光学薄状态。基于实验数据计算得到水垢等离子体的频率是 $2.2 \times 10^{13} \text{ Hz}$, 等离子体的韧制吸收系数为 8.87 cm^{-1} 。

参考文献:

- [1] Singh V K, Rai A K, Rai P K, et al. Cross-sectional study of kidney stones by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Lasers Med Sci*, 2009, 24(5): 749-759.
- [2] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-50.
- [3] Kearton B, Mattley Y. Laser-induced breakdown spectroscopy: sparking new applications [J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(9): 537-540.
- [4] Cremers D A, Radziemski L J. *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy* [M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2006: 10-50.
- [5] Singh J P, Thakur S N. *Laser-induced Breakdown Spectroscopy* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2006: 1-100.
- [6] Miziolek A W, Palleschi V, Schechter I. *Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications* [M]. New York: Cambridge University Press, 2006: 50-80.
- [7] 姚顺春, 陆继东, 谢承利, 等. 强度比定标法分析激光诱导击穿碳谱线 [J]. *强激光与粒子束*, 2008, 20(7): 1089-1092.
- [8] Pasquini C, Cortez J, Silva L M C, et al. Laser induced breakdown spectroscopy [J]. *J Braz Chem Soc*, 2007, 18(3): 463-

512.

- [9] National Institute of Standards and Technology. Atomic spectra database [DB/OL]. [2013-03-01]. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- [10] Abdellatif G, Imam H. A study of the laser plasma parameters at different laser wavelengths [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(7): 1155–1165.
- [11] 陆同兴, 路轶群. 激光光谱技术原理及应用 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006: 50–100.
- [12] Cowpe J S, Astin J S, Pilkington R D, et al. Temporally resolved laser induced plasma diagnostics of single crystal silicon: effects of ambient pressure [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(10): 1066–1071.
- [13] Drogoff B, Margot J, Vidal F, et al. Influence of the laser pulse duration on laser-produced plasma properties [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2004, 13(2): 223–230.
- [14] Rai V N, Zhang H, Yueh F Y, et al. Effect of steady magnetic field on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl Opt*, 2003, 42(18): 3662–3669.
- [15] Luo Wenfeng, Zhao Xiaoxia, Sun Qibing, et al. Characteristics of the aluminum alloy plasma produced by a 1064 nm Nd: YAG laser with different irradiances [J]. *Pramana: Journal of Physics*, 2010, 74(6): 945–959.

The Composition Analysis of Water Scale Using LIBS

WANG Yu-qin¹, SONG Xiao-rong¹, LUO Wen-feng², ZHAO Xiao-xia³

(1. Education Technology Center, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts & Telecommunications, Xi'an 710121, China;

3. School of Physics and Mechanical & Electronic Engineering, Xi'an University of Arts and Science, Xi'an 710065, China)

Abstract: The water scale plasma was produced by focusing the 1 064 nm laser onto the water scale. Elements Ca, Mg were identified by the analysis of the plasma spectra. The plasma temperature 4 793 K was inferred using the Boltzmann plot method with ten neutral calcium lines, while the electron density $6.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ was obtained from the Stark broadening of the profile of Mg I 285.21 nm. Based on experimental results, the laser-induced water scale plasma was verified to be in local thermodynamic equilibrium and free from self-absorption. At the same time, the plasma frequency of $2.2 \times 10^{13} \text{ Hz}$ and the inverse bremsstrahlung absorption coefficient of 8.87 cm^{-1} were obtained.

Key words: LIBS; atomic emission spectroscopy; plasma; water scale