

文章编号: 1001-4322(2009)06-0817-04

利用激光诱导击穿光谱分析土壤成份^{*}

林兆祥¹, 李 捷², 刘林美¹, 吴金泉¹

(1. 中南民族大学 激光光谱实验室, 武汉 430074; 2. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: 搭建了一套激光诱导击穿光谱实验装置, 并通过配置特定样品, 开展了一系列激光诱导击穿光谱探测实验。根据含有不同质量分数的同种元素样品的激光诱导击穿光谱实验结果, 获得元素质量分数与谱线强度的关系曲线(定标曲线)。对中南民族大学附近的土壤进行激光诱导击穿光谱实验, 发现土壤中含有 Mg, Ca, Na 等 18 种元素, 对河南云台山茱萸峰岩石的激光诱导击穿光谱实验结果仅获得 Fe, Mg, Ca 3 种金属元素。比较这 2 种实际样品的激光诱导击穿光谱结果表明, 检测样品的物理结构影响激光诱导光谱的实验结果。

关键词: 激光诱导击穿; 光谱分析; 土壤成份; 元素分析; 岩石

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A

激光诱导击穿光谱(LIBS)由于具有高灵敏度、快速、可同时测量多种元素等特点, 越来越广泛地应用于各个领域^[1-2]。LIBS 方法采用高能激光脉冲直接击中样品表面, 所产生的高温等离子体(温度可达 10^4 K 以上)几乎可将样品中的全部元素气化并激发至高能态, 当它们回到基态时会发出各自的特征光谱, 对此光谱进行探测可同时获得样品中的所有元素种类和含量信息。该方法采用激光束直接激发, 不需对探测样品进行采样, 还可实现“在线”和“原位”检测, 又由于该方法通常可在数 s 内完成一次测量, 故可实现“实时”和“快速”检测。J. D. Blacic 等人在 1992 年首先将 LIBS 技术引入到行星表面的元素分析中^[3]。随后, 很多学者对 LIBS 应用于火星^[4]、月球^[5]、金星^[6]等表面土壤测量进行了大量的实验室研究。欧洲太空部计划采用 LIBS 和拉曼光谱联用装置, 用于探测火星表面环境的特征^[7]。美国航空与宇宙航行局拟在火星机器人上装备一个基于 LIBS 技术的探测装置, 用于 2009 年火星登陆计划, 并对火星的表面化学进行详细分析^[8]。近年来, 国内对 LIBS 的研究还处于实验室研究阶段^[9-10]。针对近年来我国太空探测飞速发展的需求, 本文提出将 LIBS 技术应用于太空探测, 对火星、月球等其它星球表面土壤、岩石等进行物质成分和含量的测量, 介绍了在该领域开展的一些实验室原理实验的工作进展。

1 实验简介

激光诱导击穿光谱实验装置如图 1 所示, 包括激光器、光谱仪、增强型电荷耦合器件(ICCD)、DG535 数字脉冲信号发生器、衰减片、反射镜、聚焦透镜、样品池、旋转平台、收光器、光纤、计算机等。激发光源为 Nd:YAG 脉冲激光器, 工作波长为 1 064 nm, 脉宽为 10 ns, 工作频率为 10 Hz。激光光束先经过衰减片衰减, 再由反射镜反射后经透镜(焦距 195 mm)聚焦在样品上, 样品聚焦点处功率密度约 10^{10} W/cm² 量级。样品固定在电动旋转平台上并随其一起转动, 避免激光作用在样品的同一点上。激光与样品作用后产生等离子体, 其发射光谱信号经收光器收集后, 由光纤传导

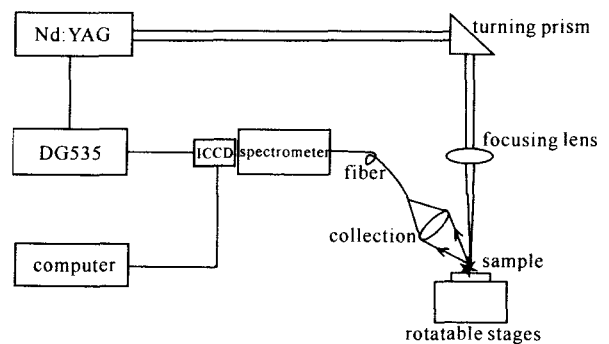


Fig. 1 LIBS experimental setup

图 1 LIBS 实验装置图

进入中阶梯光栅光谱仪。光谱仪的光谱范围为 200~900 nm, 分辨率 $\Delta\lambda/\lambda=0.02\%$ 。光谱仪的出口安装 ICCD 探测器, 其光谱范围为 185~850 nm, 像素 $1\ 024\times 1\ 024$ 。ICCD 的参数设置为曝光时间 0.05 s, 增益 50(范围 0~255)。ICCD 出口信号由数据线传输到计算机中记录存储, 然后利用软件进行处理分析。

* 收稿日期: 2008-07-23; 修订日期: 2009-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50846041); 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室开放基金项目

作者简介: 林兆祥(1971—), 男, 湖北省武汉市人, 副教授, 主要从事激光光谱技术的应用研究; lin_zhaox@126.com。

2 实验结果及分析

2.1 模拟样品的 LIBS 实验

为了研究 LIBS 的特征光谱强度与元素浓度的关系,实验过程中采用在以石墨为基底的模拟土壤样品中,加入 CaCO_3 化学试剂的方法,配成 Ca 质量分数为 0.01%~5.00% 的样品。图 2 是含 Ca 质量分数为 5.00% 样品在 310~400 nm 波段的光谱图,实验参数为:激光能量 30 mJ,延迟时间 1.0 μs ,采样门宽 5.0 μs 。通过对照原子光谱标准与技术数据库(NIST),将光谱认证分析结果标注在相应的位置。从图 2 可看出,尽管该样品中 C 元素质量分数约为 90%,Ca 元素质量分数为 5.00%,但是谱线 C 247.9 nm 和谱线 Ca 393.4 nm, Ca 396.9 nm 的强度却差不多,这说明金属元素 Ca 比非金属元素 C 容易探测。此外,图 2 中还出现了 Mg, Al, Si 元素的谱线,这是由于所配置样品基底石墨样品中含有微量的这些元素,它们的质量分数约 0.01%,这也说明了 LIBS 技术具有很高的探测灵敏度。其它类似的模拟样品的实验结果也表明,在相同质量分数下金属元素的 LIBS 光谱强度要比非金属元素的大得多。

为获得 LIBS 谱线强度与元素含量之间的定量关系,还开展了一系列光谱定标实验研究。把 Ca 元素质量分数分别为 0.01%, 0.05%, 0.10%, 0.50%, 1.00%, 2.00%, 5.00% 的上述实验样品,按照相同实验条件开展了 LIBS 实验探测。从图 2 的光谱图中可见 Ca 元素的 4 条谱线 315.9 nm, 317.9 nm, 393.4 nm, 396.9 nm 明显且干扰小,适合用于做定标分析。图 3 显示了在不同 Ca 质量分数下,谱线 315.9 nm 附近的光谱情况,从图 3 中可以看出随着 Ca 质量分数的增加,315.9 nm 处的光谱强度也随之增加,其它位置的谱线基本不改变。对另外 3 条 Ca 元素的谱线强度,也可以得到相同的结论。

分别以 Ca 元素质量分数和谱线峰值强度作为横坐标和纵坐标,得出的 Ca 元素的定标曲线如图 4 所示。通过这些定标曲线能够对未知 Ca 质量分数的样品进行定量分析。由图 4 可以看出,尽管斜率有所不同, Ca 元素的 4 条定标曲线基本上都呈线性关系,其线性拟合相关度(R)大多都在 0.99 以上。由此可知,如果开展大量类似的实验研究工作,可以较为准确地进行 LIBS 多元素的定量分析。

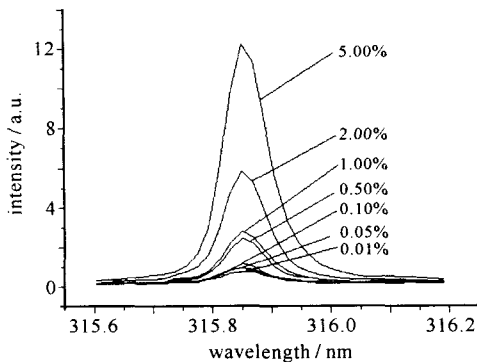


Fig. 3 LIBS spectra as a function of Ca fraction

图 3 不同 Ca 质量分数下的光谱图

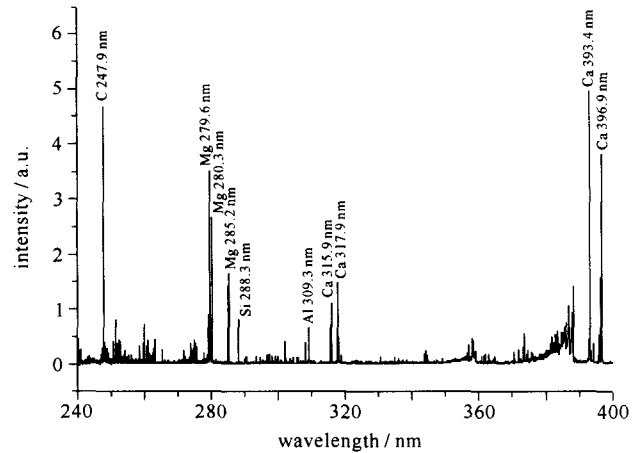


Fig. 2 LIBS spectrum of 5.0% Ca fraction sample

图 2 含 Ca 质量分数为 5.0% 样品的 LIBS 光谱图

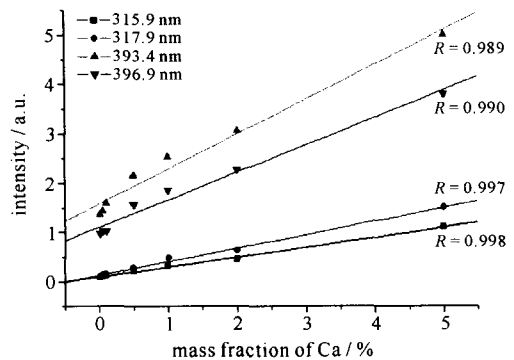


Fig. 4 Calibration curves of Ca element

图 4 Ca 元素定标曲线

2.2 土壤的 LIBS 研究

为了考察 LIBS 应用于实际土壤探测的能力,以中南民族大学附近的土壤为样品进行实验。在激光能量 140 mJ,延迟时间 1.0 μs ,采样门宽 3.0 μs 的条件下,通过实验得出的光谱图如图 5 所示。可以看出,尽管图中的谱线较多,但多为金属元素,这说明 LIBS 对金属元素的探测能力强于非金属元素。同样通过分析光谱图和查询 NIST 数据库,可知该土壤样品中含有 18 种元素,它们分别为 Mg(279.5 nm, 280.3 nm, 285.2 nm), Ca (315.9 nm, 317.9 nm, 393.4 nm, 396.9 nm), Na(589.0 nm, 589.6 nm), Al(394.4 nm, 396.2 nm), K(766.5

nm, 769.9 nm), Fe(438.4 nm), Li(670.8 nm), Ti(334.9 nm), Ir(266.5 nm, 269.2 nm), Sr(407.8 nm, 460.7 nm), Si(288.2 nm), Mn(260.6 nm), Ba(455.4 nm), Pb(261.4 nm), Cr(520.6 nm), Zn(330.3 nm), Cu(324.8 nm, 327.4 nm), Hg(253.7 nm)。进一步的定量研究表明, 尽管各谱线的强度随该元素的含量的增加而增加, 但是各特征谱线之间的强弱比较, 并不能反映出其含量的差异, 例如, Si 在样品中的含量要远大于 Ca 和 Mg 的含量, 但是图 5 中 Ca 和 Mg 的特征谱线强度却比 Si 的大得多。

2.3 岩石的 LIBS 研究

由于实际外太空星球表面, 除了土壤以外, 还可能是岩石, 因此有必要对岩石样品也开展 LIBS 研究。以河南云台山茱萸峰山顶海拔 1308 m 处的岩石为对象, 在激光能量 140 mJ, 延迟时间 1.0 μ s, 采样门宽 2.0 μ s 的条件下, 采用 LIBS 方法进行测量, 分析岩石中的元素成分。同样通过查标准原子谱线库, 得到各峰值谱线所对应的元素分别为 Fe(259.9 nm), Mg(279.6 nm, 280.3 nm), Ca(315.9 nm, 317.9 nm, 370.6 nm, 373.7 nm, 393.4 nm, 396.9 nm), 如图 6 所示。由图 6 可知, 所得到的谱线只含有金属元素, 而且谱线的强度明显强于土壤的 LIBS 实验结果, 这说明除了样品含量的差异以外, 样品的其它性质(如致密程度等)对于 LIBS 的探测结果也有较大影响, 进一步的研究还在开展之中。

3 结论

将 LIBS 技术应用于太空探测, 通过实验进行了预研。主要得出了以下几点结论: (1) 对特定元素样品进行了定标研究, 结果说明 LIBS 技术能够实现对其它星球表面开展特定元素的定量分析; (2) 对中南民族大学附近的土壤和河南云台山岩石进行了 LIBS 实验, 定性分析出了土壤和岩石中的多种元素, 说明 LIBS 技术能够实现土壤和岩石的多元素同时测量; (3) 从目前的工作来看, LIBS 作为一种新型的物质成分检测手段, 对于金属元素的测量明显优于非金属元素, 因此, 如果要进一步推广到实际的外太空探测, 还必须与激光拉曼光谱等传统的激光探测技术联用。

参考文献:

- [1] Gruber J, Heitz J, Strasser H, et al. Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(6):685-693.
- [2] Capitelli F, Colao F, Provenzano M R, et al. Determination of heavy metals in soils by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Geoderma*, 2002, **106**(1):45-62.
- [3] Blacic J D, Pettit D R, Cremers D A. Laser-induced breakdown spectroscopy for remote elemental analysis of planetary surface[C]//Proceedings of the International Symposium on Spectral Sensing Research, 1992, HI, 15-20.
- [4] Brennetot R, Lacour J L, Vors E, et al. Mars analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (MALIS): Influence of Mars atmosphere on plasma emission and study of factors influencing plasma emission with the use of Doehlert designs[J]. *Society for Applied Spectroscopy*, 2003, **57**(7):744-752.
- [5] Salle B, Cremers D A, Maurice S, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications; Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, **60**(4):479-490.
- [6] Arp Z A, Cremers D A, Harris R D, et al. Feasibility of generating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high

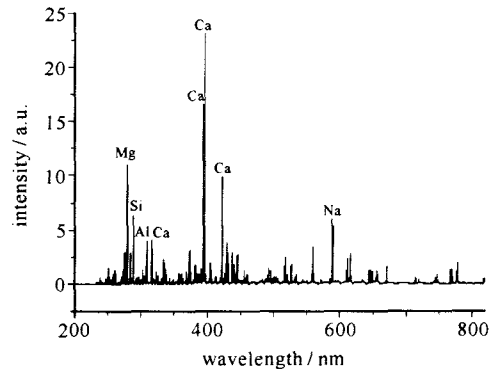


Fig. 5 Spectrum of soil by LIBS

图 5 LIBS 测量土壤的光谱图

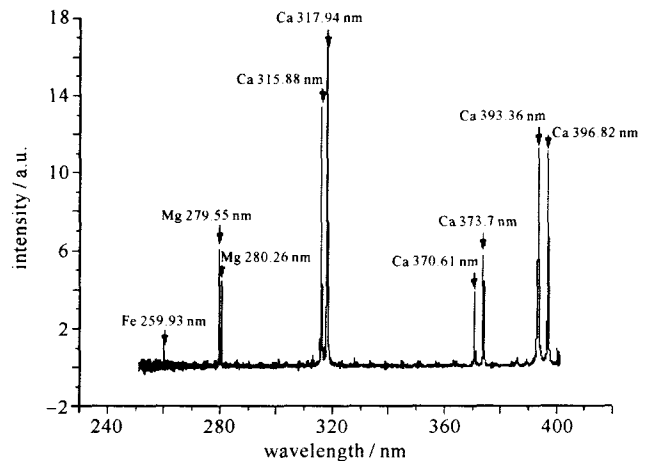


Fig. 6 Spectrum of Zhuyufeng rock by LIBS

图 6 LIBS 测量茱萸峰岩石的光谱图

- pressure: preliminary study for a Venus mission[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2004, **59**(7):987-999.
- [7] Lacoste G B C, Ahlers B, Perez F R. Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, **68**(4):1023-1028.
- [8] Salle B, Lacour J L, Mauchien P, et al. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, **61**(3):301-313.
- [9] 吴金泉, 张文艳, 邵秀琴, 等. 利用激光击穿光谱探测模拟体液[J]. 中国激光, 2008, **35**(3):445-448. (Wu Jinquan, Zhang Wenyan, Shao Xiuqin, et al. Simulated body fluid by laser-induced breakdown spectroscopy. *Chinese Journal of Lasers*, 2008, **35**(3):445-448)
- [10] 李捷, 陆继东, 谢承利, 等. 激光感生击穿煤质实验中延迟时间的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(4):736-739. (Li Jie, Lu Jidong, Xie Chengli, et al. Investigation on the delay time of coal experiment by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(4):736-739)

Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of soil elements

Lin Zhaoxiang¹, Li Jie², Liu Linmei¹, Wu Jinquan¹

(1. Laboratory for Laser Spectrum Research, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) set-up has been established, and a series of experiments have been carried out with soil samples. The calibration curves of the lines intensities versus the mass fraction of the elements were acquired by the experiment. Eighteen elements including Mg, Ca and Na were found in the sample of the soil around the South-Central University for Nationalities by qualitative analysis. Only three elements, Fe, Mg and Ca, were found in the rock at Zhuyufeng peak. These results indicate that the physical composition of soil sample impact on the precision of LIBS.

Key words: laser-induced breakdown; spectroscopy analysis; soil element; elemental analysis; rock