

摘要

本文采用高能量钕玻璃激光器 (0~25J)、自动扫描多功能组合光栅光谱仪、CCD 探测器、延时系统和计算机光谱采集软件构成激光光谱分析系统,以国家标准土壤作为烧蚀样品,研究了环境气氛对激光诱导等离子体辐射特性的影响。主要内容包括以下几方面:

1. 高能量激光诱导土壤等离子体辐射的空间分布特征。

研究了在不同种类的高压环境气氛中,激光诱导等离子体辐射强度、电子温度和电子密度的空间分布规律。实验发现,在不同环境气体中,等离子体辐射特性有明显差异,气体压强和气体种类对等离子体的膨胀具有不同程度的约束作用。

2. 激光诱导熔穴对等离子体辐射增强效应的研究。

采用高能量钕玻璃激光器输出的单脉冲激光重复作用于土壤样品表面同一位置,对序列激光脉冲作用下形成的等离子体发射光谱、等离子体像及熔穴形貌进行采集,初步探究了激光诱导熔穴对等离子体辐射增强的内在机理。研究了不同环境气氛对等离子体辐射的影响,实验发现,不同种类的环境气体对序列单脉冲激光作用形成的等离子体辐射强度和光谱信背比有显著的影响。

3. 样品制备条件对激光诱导土壤等离子体辐射的影响。

实验研究了不同制备条件下的土壤靶样品对激光诱导等离子体辐射的影响。结果表明,随着制备样品所施加压强的提高,等离子体辐射强度和光谱信背比都有不同程度的提高;样品表面粒度越均匀越细腻,等离子体辐射增强效果越明显。同时,实验结果显示,环境气压对等离子体辐射有明显影响。

4. 激光诱导等离子体光谱法在定量分析中的应用。

依据校准曲线法进行光谱定量分析。以国家标准土壤样品系列作为靶样品,绘制出校准曲线,测量了待测样品中元素 Mn 的含量。在 Ar、N₂ 和 CO₂ 气三种环境气体中,五次测量结果的相对标准偏差 (RSD) 分别为 9.095%、6.428% 和 11.093%,测定元素含量的相对误差 (RE) 分别在 3.093%~14.021%、2.784%~19.072% 和 4.124%~17.732% 范围内。结果表明,谱线强度与元素含量之间有较好的线性关系。

关键词 激光诱导等离子体 环境气氛 辐射强度 增强作用 土壤

Abstract

In this paper, the influences of ambient atmosphere on laser-induced soil plasma radiation were studied. The laser spectrum analytical system is composed of a high-energy neodymium glass laser (0~25J), a multifunctional and automatic scanning spectrometer, a CCD detector, a delay system, and a spectrum-collected software. A series of national standard soil were used as the target samples. The main subjects are as the following:

1. Spatial Distribution Characteristic of High-Energy Laser-Induced Soil Plasma Radiation.

In different gases under high ambient pressure condition, spatial distribution of radiation intensity, electron temperature and electron density in laser-induced plasma were studied. It was found that plasma radiant characteristic shows obvious difference in several kinds of ambient gases. The gaseous species and pressure produced different constraint effect on plasma expanding process.

2. Study of Enhancement Effect of Laser-Induced crater on Plasma Radiation.

A single pulse emitted from high-energy neodymium glass laser was used to act on the same position of soil sample surface repeatedly. The plasma emission spectrum generated from sequential laser pulse action, the plasma image, and crater appearance was collected, from which the internal mechanism that laser-induced crater enhanced plasma radiation was researched. The influences of different environmental atmospheres on plasma radiation were studied. The experimental results show that different ambient gases play notable effect on the plasma radiation intensity and spectrum signal-to-background ratio.

3. The influence of Sample's Preparation condition on Laser-Induced Soil Plasma Radiation.

Samples were prepared under different conditions. The radiation characteristic generated from laser-induced plasma was studied. The experimental results show that both plasma radiation intensity and lines signal-to-background ratio increases distinctively along with rising the pressure for sample preparation; the more symmetrical and exquisite of sample surface, the more obvious of enhancement effect on the plasma radiation. And also, the

experimental results show that the ambient gas pressure makes remarkable influence on the plasma radiation.

4. The Application of Laser-Induced Plasma Spectroscopy (LIPS) in Quantitative Analysis.

Quantitative spectrum analysis was based on the calibration curve method. The calibration curve was made by using a series of national standard soil samples. The manganese in a measured sample was determined. The relative standard deviation (RSD) of the results measured in argon, nitrogen and carbon dioxide gases was 9.095%, 6.428% and 11.093%, and the relative error (RE) was in 3.093%~14.021%, 2.784%~19.072% and 4.124%~17.732% range, respectively. The results show that there is a good linear relationship between the lines intensity and the elemental concentration.

Keywords: Laser-Induced Plasma; Ambient Atmosphere; Radiation Intensity; Enhancement Effect; Soil

河北大学

学位论文独创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得河北大学或其他教育机构的学位或证书所使用的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了致谢。

作者签名： 张晓萍 日期： 2008 年 6 月 6 日

学位论文使用授权声明

本人完全了解河北大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

本学位论文属于

- 1、保密 ，在 _____ 年 _____ 月 _____ 日解密后适用本授权声明。
- 2、不保密 。

(请在以上相应方格内打“√”)

作者签名： 张晓萍 日期： 2008 年 6 月 6 日

导师签名： 陈金岩 日期： 2008 年 6 月 7 日

保护知识产权声明

本人为申请河北大学学位所提交的题目为《~~激光诱导等离子体辐射与环境气象~~^{激光诱导等离子体辐射与大气环境气象}》的学位论文，是我个人在导师 陈金忠 指导并与导师合作下取得的研究成果，研究工作及取得的研究成果是在河北大学所提供的研究经费及导师的研究经费资助下完成的。本人完全了解并严格遵守中华人民共和国为保护知识产权所制定的各项法律、行政法规以及河北大学的相关规定。

本人声明如下：本论文的成果归河北大学所有，未经征得指导教师和河北大学的书面同意和授权，本人保证不以任何形式公开和传播科研成果和科研工作内容。如果违反本声明，本人愿意承担相应法律责任。

声明人： 张晓萍 日期： 2008 年 6 月 6 日

作者签名： 张晓萍 日期： 2008 年 6 月 6 日

导师签名： 陈金忠 日期： 2008 年 6 月 7 日

第1章 绪论

1.1 引言

近年来,由于薄膜的激光溅射技术、材料表面激光处理技术、同位素激光富集技术等科学研究的发展,都要求对激光等离子体的性质有深入的了解。尤其,作为一种新的分析手段,激光等离子体光谱分析技术也越来越受到人们的重视。

激光诱导等离子体光谱法(LIPS)或称为激光诱导击穿光谱法(LIBS)是一种采用高功率脉冲激光与固体、液体或者气体样品相互作用形成的等离子体为激发光源的原子发射光谱分析方法。这一方法的优点包括:1)样品处理简单,几乎不需要对样品做预处理,分析速度快;2)需要样品量小,近似无损分析;3)测量波长范围宽,可同时检测多种组分;4)可检测物质的所有元素;5)可实时获得分析结果;6)可作固体物质的逐层分析;7)配合光纤技术应用,可实现远距离测量;8)在难溶物质分析方面也显示了方法的优越性。因此,LIPS在许多领域具有广阔的应用前景。例如:各种材料(陶瓷、半导体、聚合物、牙齿、细菌等等)及熔融金属、盐和玻璃的现场实时分析,矿石和矿浆中各种元素的检测,土壤和钻探岩芯的分析,环境污染研究,药品和食品工业的质量控制(包括均匀性),大理石表面覆盖物分析,木头防腐剂分析,油画的颜料鉴别(例如,用于文物鉴定),纸和纸张涂饰剂中材料分析测定(由此,可用于如钱币真伪或者年代的鉴定),冰中痕量金属离子测定,煤气液化器流出液分析,核电站蒸汽发生器监控,化学和生物武器的实时监控,冶金工厂空气中气溶胶的分析,外星探测等等。目前存在的主要问题是元素分析检出限以及定量检测的精密度和准确度还有待进一步改善。为此,已经发展了一些诸如激光等离子体约束技术、双脉冲激光取样技术等来解决这些问题。

1.2 国内外研究现状

自1960年Maiman研制出世界上第一台红宝石激光器以来,激光诱导等离子体光谱分析技术经历了若干发展阶段,国内外学者对激光诱导等离子体发生机制及该技术的实际应用进行了大量研究。在国内,陈东等^[1]利用准分子激光(308nm)烧蚀低合金钢靶诱导等离子体,测量了不同气压下Ar气、N₂气环境中和真空中等离子体发射光谱强

度,并分析了其时间演化特性,在 $5.32 \times 10^4 \text{Pa}$ 氩气中,等离子体形成后约 $6 \mu\text{s}$ 和 $10 \mu\text{s}$ 时发射谱线强度和信背比分别达到最大值。宋一中等^[2]使用Nd:YAG激光器($1.06 \mu\text{m}$, 10ns , 145mJ)烧蚀金属Al靶获得等离子体,在 $100 \sim 1 \times 10^5 \text{Pa}$ 气压范围内,研究了环境气体(Ar气)压强对激光诱导等离子体辐射特征的影响,实验结果发现,特征谱和连续谱强度随着气压升高都有所增加,在 10kPa 的环境气压下,在靶前 0.1mm 处、延时 180ns 获得最大特征辐射强度,而在 1000Pa 、靶前 1.0mm 处、延时 2500ns 时信背比达到最大值;当气压升高到接近大气压时,特征谱和连续谱都呈下降趋势。李尊营^[3]以Ar气作为保护气体,用Nd:YAG脉冲激光(145mJ)烧蚀Al靶获得等离子体,研究了各种气压(100Pa 、 1kPa 、 10kPa 和 100kPa)下等离子体的辐射特征。唐晓闫等^[4]分别以He气、Ar气、 N_2 气和空气作为缓冲气体,测得不同气压下Nd:YAG激光(532nm , 8ns , 60mJ , 10Hz)诱导Al等离子体的时间分辨发射谱,实验结果表明:电子温度和电子密度都在激光脉冲后随时间快速衰减,直到 $4 \mu\text{s}$ 以后达到一个较低水平并开始缓慢变化;在He气中电子密度最小,Ar气环境中电子密度比 N_2 气、空气和He气中都要大。史金超等^[5]用高能量钕玻璃激光器(1064nm , 0.7ms , 10J)烧蚀Al靶产生等离子体,测量了在 $0.1 \sim 1.0 \text{MPa}$ 的Ar气环境中,等离子体发射的谱线强度、半宽度、信背比以及等离子体的电子温度和电子密度随气压的变化情况。在国内学者的研究实验中,大多是以金属合金为样品来研究激光诱导等离子体的产生过程及辐射特性的。

在国外,Grant等^[6]曾报道使用准分子激光器(40mJ , 28ns)在 $6.7 \times 10^3 \text{Pa}$ 的Ar气环境中观察到了等离子体最大特征谱线强度和信背比。Kuzuya等^[7]使用Nd:YAG激光器研究了激光能量($20 \sim 95 \text{mJ}$)和不同环境气氛对激光诱导等离子体辐射特征的影响,实验发现:在激光输出能量为 95mJ , $2.7 \times 10^4 \text{Pa}$ 的Ar气环境下,获得了最大光谱辐射强度,而谱线最大信背比是在激光能量输出为 20mJ , $5.4 \times 10^3 \text{Pa}$ 的He气环境中得到的。Nacem等^[8]在研究减压条件下激光诱导等离子体发射光谱对分析锡和锌的影响时发现,在Ne气环境中,分析线发射强度增强,而且Zn的谱线的激发能和电离能之和与Ne离子的基态能量非常接近,这说明除一般碰撞激发外,Zn原子和Ne离子之间的电荷转移碰撞对选择激发Zn II 206.42nm 和 210.00nm 谱线也产生影响。Glumac^[9]使用NY-81-10型Nd:YAG激光器(532nm , 7ns , 300mJ , 10Hz),在 N_2 气环境中作用于AlN和纳米铝颗粒混合稀释的气溶胶时发现,激发后 $10 \sim 100 \mu\text{s}$ 内AlN辐射最强,完全可以在高度分散情况下进行分析,这

在其他环境中很难观察到。此实验还发现，气态N在AlN的形成过程中起着十分重要的作用，产生辐射的AlN主要是由激光脉冲激发产生的气态N与Al之间发生反应

($N+Al \rightarrow AlN$) 生成的。Abdulmadjid等^[10]以高压He气作为环境气体，用LIBS基本装置(Nd:YAG激光器：1064nm, 5ns, 400mJ)分析土壤样品中的H元素。实验发现，亚稳态He原子能被用于诱导熔化的氢原子弛豫激发，从而可以消除Stark展宽的影响，提高氢原子的有效激发率。Snyder等^[11]使用Nd:YAG激光器(1064nm, 5ns或9ns, 60mJ, 5Hz)，采用LIBS研究了本体溶液在高气压($2.76 \times 10^7 \text{Pa}$)环境(与海洋中热泉喷口处的气压相当)下激发产生的等离子体，初步实验结果显示，气压对探测元素的辐射强度和谱线宽度有很大影响。

为了进一步提高样品分析准确度，降低元素分析检出限，以达到样品中痕量元素的定量检测目的，一些研究者对常用的实验方法进行了改进研究。Pu等^[12]利用ArF激光脉冲(193nm, 15ns, 5Hz, 18mJ, $12 \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)烧蚀溶液喷射流产生羽烟，然后用Nd:YAG激光脉冲(1064nm, 6ns, 56mJ, $29 \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)对羽烟加热，提高了等离子体温度，使分析元素Pb的检出限降低了1-2个量级。Albert等^[13]利用飞秒(fs)和纳秒(ns)脉冲激光分别激发钛靶(纯度为99.9%)，获得等离子体时间分辨光谱，从时间分辨等离子体图象和光谱测量证明：飞秒脉冲激光(620nm, 80fs, 3mJ, 10Hz)产生的等离子体比纳秒激光(620nm, 10ns, 3mJ, 10Hz)产生的等离子体更狭窄，等离子体的密度更大；在飞秒脉冲激光诱导等离子体中发现了三种不同速度的粒子群，而在纳秒脉冲激光诱导等离子体中只发现了两种粒子群。Scaffidi等^[14]使用飞秒脉冲激光(800nm, 100fs, 10mJ)和纳秒脉冲激光(1064nm, 5ns, 50mJ)组成同线激光束激发诱导等离子体，初步实验研究表明：双脉冲LIBS的初始光源在同线装置中增强，这很可能是由于双脉冲激光聚焦作用于样品表面而产生的原子辐射增强的效果。

综上所述，欲建立起分析准确度高、元素检出限低的激光诱导等离子体光谱法，仍需要做深入的研究工作。

1.3 主要工作内容

使用高能量钕玻璃脉冲激光器(0~25J)输出的单脉冲激光实现对物质的同时蒸发与激发，着重研究不同环境气体种类、气体压强和激光输出能量等对激光诱导等离子体发射光谱强度及谱线质量的影响，改善等离子体辐射特性，提高光谱分析的精确度和准确

度。

主要研究内容包括：

1. 以土壤为主要实验样品，研究激光诱导土壤等离子体的辐射特性，如等离子体发射光谱的强度、线宽、信背比等在不同实验条件下的变化，选择土壤样品光谱分析的实验条件。

2. 通过改变气体压强和气体种类（如采用 Ar、N₂ 和 CO₂ 气体等作为环境气体），研究环境气氛对土壤等离子体辐射的影响。用激光光谱学方法诊断激光等离子体的形成机理，通过测量电子温度、电子密度、样品蒸发质量等参数，进一步探索有利于低含量元素光谱分析的最佳实验条件。

3. 进行激光诱导土壤等离子体的约束效应研究，以期获得利用激光等离子体光谱分析技术实现多元素成分同时测量和降低元素分析检出限的优化条件，为改善土壤成分的痕量检测水平提供支持。

4. 采用校准曲线法对国家标准土壤样品进行定量分析，研究激光等离子体发射的谱线强度与元素含量的线性关系，评价该分析方法的精确度、准确度。

第 2 章 激光诱导等离子体光谱分析概述

2.1 光谱分析内容和装置

2.1.1 光谱分析内容

物质都具有属性,通过分析属性可以区别不同的物质。在一定条件下,物质能发射其特征光谱,而且物质对光有反射、散射、吸收等作用,利用这些现象可以测定物质的组成。一般所谓的光谱分析,是指发射光谱分析法、吸收光谱分析法、荧光光谱分析法和拉曼光谱分析法,它们分别与原子、离子和分子的外围电子能级跃迁或分子的振动和转动能级跃迁相对应。

物质发射的光谱有线状光谱、带状光谱以及连续光谱。线状光谱系由原子或离子被激发而产生,一般在气态下或高温下发射线状光谱。带状光谱系由分子被激发而发射,而炽热的固体或液体的辐射是连续光谱。在通常进行光谱分析所用的激发光源如火焰、电弧或电火花的作用下,分析物质处在高温的气态下,一般会离解为原子或电离为离子,因而被激发后发射的是线状光谱。光谱分析所利用的是线状光谱中的谱线,并且所得结果能给出组成物质的元素种类及含量。

每一种元素的原子被激发以后,都可以产生一组特征光谱,而特征光谱的出现也能证明此种元素在辐射源中存在。用原子或离子被激发后产生的特征光谱可以准确测定它们的波长,光谱中大部分的谱线都可以无误地确定其由哪一种元素所产生的,所以光谱定性分析是很可靠的方法,该方法既灵敏、快速又简单^[15]。

一般来说,当试样中某一元素的含量不太高时,该元素发射的光谱线的强度是和它的含量成正比的。这个关系成为光谱定量分析的基础,并使光谱定量分析成为非常方便的方法。光谱定量分析一般比化学分析快,并且用较少的试样即可进行。

2.1.2 光谱分析基本装置

物质光谱的获得和分析过程,可以分别进行,也可以同时进行。前者属于摄谱分析法,即把物质的光谱预先记录在相板上,然后在特定的仪器上进行光谱分析——测量波长和强度,以进行定性和定量分析;后者属于目视及光电直读分析法,即直接用眼睛、光电管或光电倍增管等为检测器,进行波长的识别及强度的测量(光电检测还需要放大

读出装置), 以进行定性和定量分析。

发射光谱仪器, 一般均包括光源、分光系统和检测系统三部分, 对于摄谱分析仪器还应包括观察光谱、测定波长和强度的仪器。发射光谱分析的过程及所用的主要仪器框图, 如图 2-1 所示。

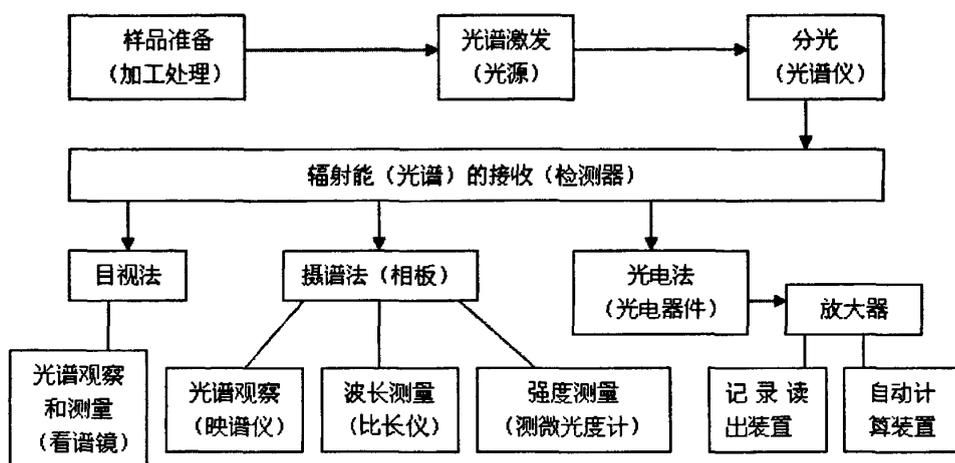


图 2-1 发射光谱分析过程及仪器框图

在对元素进行高灵敏度检测时, 选择哪种气体作为缓冲气体, 以及用多高的气压是很重要的。例如, 在激光烧蚀样品过程中, 缓冲气体是固体样品蒸发、汽化为分子、原子与离子的高温介质。分子、原子的蒸发、汽化与电离过程同时是也等离子体的温度迅速下降的过程, 并且随着蒸发、汽化与电离过程的完成, 温度的变化也会缓慢下来, 与缓冲气体有密切关系。

在发射光谱分析中, 为使试样中各种元素的原子产生辐射, 必须使用光源, 通常称其为激发光源。发射光谱分析对激发光源有严格的要求。激发光源必须具有较高的温度, 才能使试样中大多数元素得到蒸发和激发, 产生较强的辐射, 从而获得较好的光谱分析检出限。在激发光源中, 蒸发、解离、电离和激发等过程都是在瞬时完成的, 几乎可以看作同时进行。同时激发光源必须具有较高的稳定性和再现性, 使蒸发和激发比较稳定, 原子或离子的辐射强度可以再现, 从而提高发射光谱分析的精确度和准确度。影响上述诸过程的主要因素是光源的温度, 因此温度决定了光源的主要性能, 也是选用光源时需要考虑的主要因素。

发射光谱分析常使用的激发光源有火焰、火花、弧光、辉光、等离子体和激光等类

型。其中，火焰是最先使用的光源，火花和弧光是比较常用的光源，辉光是特殊用途的光源，激光和等离子体是现代光谱分析技术中的新型光源。

激光光源

激光具有高亮度、单色性好、方向性好、相干性好的特点。由于相干性好，它可被聚焦成比一般光源还亮的像。被聚焦的激光束的一个脉冲就可将固体上的一个小点的物质蒸发出来，形成一个高温等离子体，同时激发出光谱来。用巨脉冲激光可以同时蒸发和激发试样，但这种办法获得的谱线变宽，有很强的连续背景，谱线自吸严重，检出限差。

另一种方法是利用激光来蒸发试样，然后通过辅助电极以高压火花放电对蒸发出来的微量样品再进一步激发。这样获得的光谱强度较大，灵敏度较高，谱线特征接近于火花光谱，容易辨认。

激光用于光谱分析，构成激光显微光谱分析。由于激光束破坏样品的表面很少（直径约0-300 μm ），绝对检出限较低（ $10^{-10}\sim 10^{-12}\text{g}$ ），可以直接在光片、薄片或标本上进行分析，所以对完成微区、微量、薄层等分析任务具有重要的意义。

等离子体光源

等离子体是有相当电离程度的一种气体，由电子、离子以及未电离的中性粒子组成，所以它与一般的气体不同，等离子体能导电（如气体有百分之一的成分电离，该气体就有可观的导电率），当电流通过它能产生热量，并能达到很高的温度。通过等离子体的电流可以由电极传导进去，也可以由交变电磁场感应产生。当用电极传导电流时，产生的等离子体称为电弧或火花等离子体；当通过等离子体的电流是由高频交变电磁场感应产生时，称为高频等离子体。高频等离子体光源具有类似火焰的外形，但它实质是一个放电过程而不是燃烧过程。它具有和火焰一样的或比火焰更好的在空间和时间上的稳定性，而温度却比火焰高得多。这样的高温不仅能使分子解离，而且大大增加了激发态原子的数目，使发射光谱强度增大。所以这种光源是一种检出限好，精度高，基体效应小的激发光源。因为自吸和自蚀效应小，它还具有校正曲线线性范围广（4-6个数量级）的特点，并能用折衷条件进行多元素同时测定。

2.2 激光诱导等离子体特性

2.2.1 激光诱导等离子体的形成

激光最大的特征之一就是方向性好,利用这一特征通过透镜可将激光聚焦成非常小的一个点,从而得到比普通光源高得多的辐照强度。另外,若使激光形成脉冲振荡,那么光能量瞬间就可被集中在很窄的区域,因此可达到更高的照射强度。前者属于空间性能量集中,后者属于时间性能量集中。经过空间性、时间性聚集的激光照射到材料的表面时,材料表面在激光的作用下将会产生溅射,即为激光蒸发。一般在较小激光功率条件下,材料表面被加热,当表面温度达到熔点时,材料表面首先发生熔化。若提高激光的入射功率密度(单位: W/cm^2),使表面温度上升至沸点,材料表面将开始蒸发。若进一步提高入射激光功率密度,表面汽化的气体温度随之升高,会引起物质爆炸性地喷溅,形成烟雾状。如果再进一步提高入射激光功率密度,将会观察到喷发的等离子体云(指原子核最外层的电子挣脱了原子,分离成带正电的离子和带负电的电子,形成具有导电性的气体状态)。这种因激光照射瞬间发出高温气体或等离子体的现象称为热效应激光蒸发^[16]。引起热效应蒸发的条件是,入射激光的功率密度超过某一阈值(导致某一物理现象所必须的最小值),否则将不发生。通常,只有脉冲激光才能发生热效应激光蒸发。

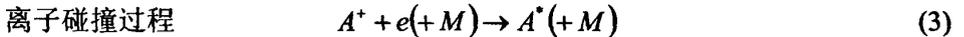
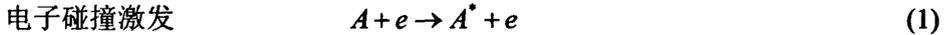
热效应激光蒸发的阈值与激光的脉冲宽度、材料对光的吸收率、光的穿透深度(激光射入物质中,强度变为 $1/e$ 处的深度)、热传导率、比热、热容量等参量有关。进行有效加热的条件是,激光的脉冲宽度要小于热辐射时间。因此,激光的脉冲宽度越窄,材料的热导率越低,越容易诱发激光蒸发,同时,所需要的激光入射功率密度的阈值也降低。

激光等离子体可用于固体表面分析与物质中元素的痕量分析,这是因为激光照射固体表面产生烧蚀、汽化,使物质的原子、分子进入等离子体。在激光能量作用下,样品表面因吸收光子而加热并发生熔化,这时将有热电子从表面逸出形成自由电子。自由电子的出现给等离子体击穿创造了必要条件。被熔化的样品中包含着样品原子、分子、离子、团簇和颗粒等,沿着固体表面的法线方向快速扩展开来,形成了所谓的等离子体雾气。与此同时,固体表面附近的缓冲气体也因受激光照射发生等离子体击穿。于是,那些从固体表面喷发出来的各种微粒物质将进入缓冲气等离子体。在高温等离子体内,由

于粒子间的碰撞,各种粒子将进一步分解与复合,样品的各种颗粒将进一步分解为分子、原子,原子电离为离子和电子,电子与离子又复合为原子等等。

2.2.2 激光诱导等离子体的辐射特性

等离子体是和固体、液体、气体同一层次物质存在形式,是由大量带电粒子(原子、分子电离后的电子和离子)组成的有宏观空间尺度和时间尺度的体系。这些带电粒子可以在空间相当自由地运动和相互作用。有的电子和离子相互碰撞而复合成中性原子,同时也存在中性原子因碰撞或其他原因而电离成电子、离子的过程。因此,可以在宏观尺度的空间和时间范围里存在着数量大体不变的大量电子和各种离子^[17]。



其中, A 和 B 是原子或分子, $*$ 表示激发态的发射组份, $e(+M)$ 可以是中性组份、负离子以及附加在第三者或表面上的电子。

对等离子体辐射研究的意义在于,一方面,这是研究等离子体能量耗散的一个重要途径,另外,对辐射的研究也是通过等离子体光谱等方面的细致分析来认识等离子体运动的必要基础。等离子体辐射主要有两个来源,一个来源于等离子体中电子的运动和能量发生变化时产生的辐射,称之为自发辐射,二是等离子体中存在着各种集体运动——等离子体波,通过和等离子体中非热平衡的粒子共振相互作用得到能量,从而辐射电磁波,称之为感生辐射^[18]。

主要的自发辐射包括:激发辐射、复合辐射、韧致辐射和回旋辐射^[19]。

(1) 激发辐射:当等离子体中粒子的轨道电子没有被完全剥离时,激发到高能级的电子跳回低能级时发出的辐射。谱线为一些分立谱,每一条谱线都是与一特定的能级间跃迁相对应的。

(2) 复合辐射:自由电子被电荷数为 Z 的离子捕获后,组成电荷较少的离子或中性原子,被捕获的电子在这个过程中失去的能量以辐射的形式发射出来。由于自由电子有一个速度分布,它们在被捕获时失去的能量将构成一个连续谱,所以复合辐射谱是连续的。

(3) 韧致辐射：在等离子体中，当带电粒子在静电力相互作用下发生库仑碰撞时，参与碰撞的粒子因产生加速度而引起的辐射。韧致辐射的主要来源是电子—离子碰撞时的电子的辐射，而离子由于质量大不会有明显加速。韧致辐射是连续辐射，各种频率都可能出现。

(4) 回旋辐射：处在磁场中的高温等离子体会发生回旋辐射，也叫磁韧致辐射。它和韧致辐射一样，也具有连续谱，在回旋频率以及几个谐频处出现峰值。

等离子体内部的粒子能量分布状态是等离子体的一个重要特性。等离子体内部热平衡的建立过程是一个能量交换过程，包括粒子间的碰撞与等离子体辐射两个方面。在热平衡下，因电子碰撞激发的原子数等于激发态原子的碰撞消激发数，原子的碰撞电离数等于碰撞粒子间的复合数，辐射等于吸收。随着温度的升高，辐射作用将越来越重要，最后成为能量交换的主要形式。显然，建立等离子体的完全热平衡的要求是很苛刻的，脉冲激光等离子体是瞬态的，建立完全的热平衡的可能性较小。然而激光诱导等离子体具有很高的电子密度，而且在激光脉冲过后处于衰减状态。因此，在激光激发后一小段时间以后，等离子体将进入局部热平衡（Local Thermal Equilibrium—LTE）状态。

在等离子体中，某一个电子从电场获得的能量，由于和其他粒子(电子、离子、原子和分子)的相互碰撞而传递给其他粒子，于是各种粒子间能量交换能充分进行，而使体系趋于平衡达到稳定的状态，各种温度也趋于相等，等离子体的这一状态称为热平衡。严格说来，完全的热平衡必须满足：

1. 各种粒子在各种能态下服从 Maxwell 速度分布定律；
2. 各种粒子在不同能态之间的相对分布服从 Boltzmann 分布定律；
3. 原子、分子的电离遵守 Saha—Eggert 方程，分子或自由基的离解应按化学平衡理论处理；
4. 发射密度服从 Planck 定律。

然而，在发射光谱分析用的等离子体中，由于等离子体的体积小，热量既向外界辐射，又传递给进入等离子体的气溶胶，使得等离子体各点的温度不尽相同，也就是说，这样的体系并不服从 Planck 定律，因此，它不是处于完全的热平衡状态。但就其局部而言，即在等离子体的某一小范围内，温度分布可以认为是相同的，仍可满足热平衡的条件，这样的热平衡称为局部热平衡（LTE）。在低压气体中放电的等离子体，由于电

子和其他粒子间碰撞的次数少、能量交换难以进行，一般电子温度比气体温度高得多，等离子体难以达到热平衡。气体压力越高，等离子体越易趋于热平衡。

2.2.3 等离子体辐射谱线的强度

高温等离子体的主要特点之一是强烈地辐射光能。等离子体辐射的光谱是以弱连续光谱为背景的线状光谱结构^[20]。

等离子体发射的谱线强度不是个别原子或离子发射的结果，而是许多原子或离子发射的统计结果。假如光源处在局部热平衡，根据统计规律和原子谱线及离子谱线的强度表达式^[21]，即

$$I_{nm} = N(g_n / Z) A_{nm} h \frac{c}{\lambda} \exp(-E_n / kT) \quad (4)$$

$$I^+_{nm} = N^+(g_n^+ / Z^+) A^+_{nm} h \frac{c}{\lambda^+} \exp(-E_n^+ / kT) \quad (5)$$

可见，在一定的实验条件下，谱线的强度与等离子体中处于各个能级的该元素的原子或离子总密度成正比。在发射光谱分析中，以上两式通常简写为

$$I = \alpha \beta C \quad (6)$$

式中： $\alpha = N/C$ 或 N^+/C ，它与试样中的元素含量或浓度 C 有关；

$\beta = \frac{g_n}{Z} A_{nm} h \frac{c}{\lambda} \exp(-E_n / kT)$ 或 $\frac{g_n^+}{Z^+} A^+_{nm} h \frac{c}{\lambda^+} \exp(-E_n^+ / kT)$ ，称为激发系数，决定于谱线

的激发特性，它由光源温度、激发电位、统计权重、跃迁几率、波长和配分函数等决定。从关系式(6)可见，当试样中元素含量较低时（谱线无自吸），谱线的强度与试样中的元素的含量有线性关系，它是发射光谱定量分析的基本关系式。

罗马金（Ломакин）和赛伯（Scherbe）先后独立提出谱线强度与元素含量的关系服

从经验公式 $I = aC^b$ (7)

或 $\lg I = b \lg C + \lg a$ (8)

式中， I 为谱线强度， C 为元素含量， a 为发射系数， b 为自吸系数。发射系数 a 与试样的蒸发、激发和发射的整个过程有关，由光源类型、工作条件、试样组份、周围气氛、元素的化合物形态以及高温化学反应等因素决定。自吸系数 b 与谱线的自吸现象有关，由激发电位及元素含量等因素决定。元素含量很低时，谱线的自吸很小，这时 $b \approx 1$ 。元素含量较高时，谱线的自吸较大，这时 $b < 1$ 。

由于一般等离子体温度的空间分布不均匀,原子与离子在等离子体的高温区域被激发,发射某一波长的谱线,但这种谱线在等离子体的低温区域又可被同一元素的原子、离子所吸收,称之为谱线自吸。由于自吸的发生,谱线的强度和轮廓将发生变化。谱线轮廓变化程度和等离子体中的原子或离子密度有关^[21],或者说,和试样中元素的浓度有关,浓度越高,自吸越严重,谱线的强度越低,当浓度高到一定程度时,谱线的自吸使谱线轮廓的中心产生一个明显的强度下降,使谱线的中心强度比边缘弱,甚至中心部分消失,好像两条谱线,这种现象称为谱线的自蚀。如图 2-2。

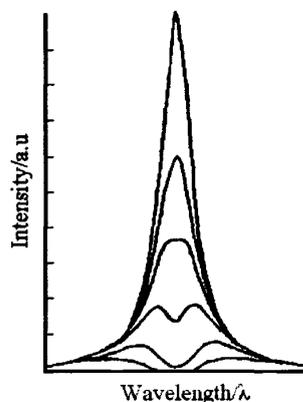


图 2-2 谱线的自吸与自蚀

2.2.4 等离子体的电子温度

谱线发射强度受蒸发—原子化—电离—激发过程的严重影响。因而温度变化对谱线强度(包括发射强度、吸光度和荧光强度)的影响是复杂的,无论是解离—电离—激发过程,还是蒸发—扩散迁移过程,都存在着两种对立的来自温度的影响因素^[22]。因此,电子温度 T_e 是表示等离子体基本特性的重要参数之一。

目前用于测量电子温度的方法主要有“两线法”、“多线法”(也称“斜率法”)和“发射—吸收联合法”。在我们对等离子体电子温度空间分布(见第 3 章 3.3.2 节)的测量研究中采用了“两线法”。

所谓“两线法”,即采用同一元素的两条不同激发能(分别为 E_1 、 E_2)的谱线强度比来测定等离子体电子温度 T_e ,在局部热平衡(LTE)条件下,根据该两条光谱线强度比(I_1/I_2)与激发温度(T)的关系式^[22]:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} e^{-(E_1 - E_2)/kT} \quad (9)$$

等式两边取对数并把 Boltzmann 常数 k 的数值(1.38×10^{-23} J/K)代入得到

$$T_e = \frac{5040(E_1 - E_2)}{\lg \frac{g_1 A_1}{g_2 A_2} - \lg \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \lg \frac{I_1}{I_2}} \quad (10)$$

式中, E_1 和 E_2 分别是两条谱线的激发电位,单位是 eV; λ_1 、 λ_2 为两线的波长,单位是 nm; I_1 和 I_2 为其相对强度; g 激发态为统计权重; A 为跃迁几率, 10^8s^{-1} 。

2.2.5 等离子体的电子密度

在等离子体形成及膨胀扩散过程中,许多动力学反应速率都直接或间接地依赖于电子密度 N , 因此电子密度也是描述等离子体的一个重要参量。

在等离子体中,谱线轮廓是与温度、密度等密切相关的。主要谱线展宽机制有 Doppler 展宽和 Stark 展宽。由 Doppler 效应产生的光谱线展宽线型基本上是对称的 Gauss 线型, 其全高半宽度^[23]为

$$\Delta\lambda_D = 0.716 \times 10^{-6} \lambda_0 \sqrt{T/M} \quad (11)$$

式中 λ_0 是谱线的中心波长, M 是原子量, 可见 $\Delta\lambda_D$ 与 \sqrt{T} 成正比。

谱线的 Doppler 展宽一般为 10^{-3}nm 量级, 而实验测量的谱线的半高宽度一般为 10^{-1}nm 量级, 因此可以忽略 Doppler 展宽。理论研究证明, Stark 展宽的线形为 Lorentz 线型。如果考虑到辐射原子处于电子及离子的包围之中, 则长程库仑相互作用力占主导地位, 从而引起谱线 Stark 展宽。如图 2-3 给出了相同线宽和相同积分强度情况下的两种线型轮廓比较。从图中可以看出, Gauss 线型谱线的中央区域较宽, 但两侧下降较快, 而 Lorentz 线型则相反, 其谱线两翼张得很远。由此可见, 由原子发射衰减引起的谱线宽度是洛仑兹线型。

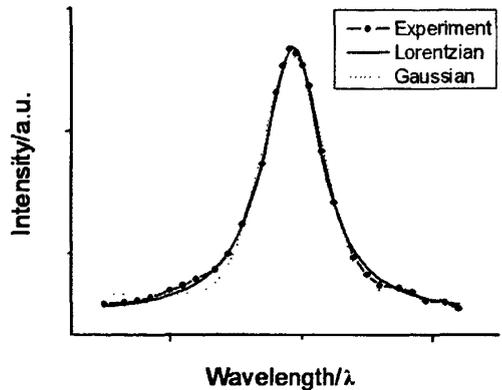


图 2-3 拟合的洛仑兹线型和高斯线型比较

测定电子密度最有效的光谱技术是测量光谱线的 Stark 加宽, 跃迁粒子会受到周围离子和电子的微观电场的微扰。Stark 展宽理论主要有两种: 碰撞近似(处理快速运动粒子, 如电子, 对辐射原子造成的瞬态微扰)和准静态近似(处理缓慢运动粒子, 如离子, 产生的准静态库仑场对辐射原子的微扰)。中性原子和一次电离、非类氢离子的孤立谱线的 Stark 展宽主要是由电子碰撞引起的, 准静态离子加宽对其加以修正。因而, 这些谱线的半高全宽度可以由电子碰撞近似计算出来。

在良好的近似条件下, 中性原子的谱线全高半宽度 $\Delta\lambda_{1/2}$ 公式^[24]为:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W\left(\frac{N}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N}{10^{16}}\right)^{1/4}\left[1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/3}\right]W\left(\frac{N}{10^{16}}\right) \quad (12)$$

式中线宽单位是 Å，电子密度单位是 cm^{-3} 。 N_D 表示德拜球内的粒子数。系数 W 、 A 与电子密度 N 无关，是电子温度 T 的慢变函数。如果计算一次电离离子的全高半宽度，只需将系数 $3/4$ 换成 1.2 即可。在我们实验条件下，准静态粒子对谱线展宽贡献要比电子碰撞小的多，所以上式可简化为：

$$\Delta\lambda_{1/2} = \frac{2WNe}{10^{16}} \quad (13)$$

其中， W 为电子碰撞半宽度，单位为 nm ； N_e 为电子密度，单位为 cm^{-3} ； $\Delta\lambda_{1/2}$ 为谱线全高半宽度，单位为 nm 。

从上式可以看出，谱线的全高半宽度与电子密度成正比。通过 Stark 展宽效应测量谱线轮廓的半宽度来计算电子密度，这种方法只要知道相对谱线线形和线宽，无须知道光谱的绝对强度，而且在电子密度 $N \geq 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 时，加宽一般是相当大的，故使用标准的光谱计和单色仪就足够了。一旦确定了光谱线形，只要将线宽（或整个线形）和理论预计进行比较就可以得出电子密度 N_e 。另外，该方法无须经过温度测量，因此准确度较好。Stark 法也可用于测量非 LTE 体系的电子密度^[25]。

2.3 光谱定量分析方法

光谱定量分析，即根据样品中被测元素（分析物）的谱线强度准确确定该元素的含量（或浓度），其核心问题是用实验方法建立谱线强度与分析物浓度的单值关系，即所谓分析校准问题。

2.3.1 校准曲线法

在确定的分析条件下，用三个或三个以上含有不同浓度的被测元素的标准样品与试样在相同条件下激发光谱，以分析线强度 I 或 $\lg I$ ，或内标法分析线对强度比 R 或 $\lg R$ 对浓度 C 或 $\lg C$ 做校准曲线。再根据校准曲线求得试样中被测元素含量。

在激光诱导等离子体发射光谱分析中，如果谱线自吸小， $I \propto C$ ，一般可以直接利用不同浓度的标准样品制作 $I-C$ 曲线进行定量分析。如果被测元素的含量较高，谱线的自吸较大，此时可用(8)式，然后以 $\lg I - \lg C$ 作图，所得的工作曲线的线性比较好，但是由于元素的种类和实验条件的差异， b 会有所变化，特别是元素的含量高时， b 不再是常

数，标准曲线也出现弯曲，因此，在实验工作中要求制作工作曲线与待测元素的实验条件要一致。

2.3.2 内标法

为了提高定量分析的准确度，通常测量谱线的相对强度。在测量谱线的相对强度的时候，必须引入一根比较线——内标线。分别测量分析线的强度与内标线的强度，然后求出它们的比值。在适当选择实验条件后，分析线对的强度比不受工作条件变化的影响，只随试样中元素含量变化而变化，因而能够提高分析的准确度，其数学依据如下：根据(8)式，对分析线有：

$$\lg I = b \lg C + \lg a \quad (14)$$

对内标线有：

$$\lg I_s = b_s \lg C_s + \lg a_s \quad (15)$$

如果线对的自吸系数 $b = b_s$ ，那么

$$\lg \frac{I}{I_s} = b \lg \frac{C}{C_s} + \lg a' \quad (16)$$

式中 $a' = \frac{a}{a_s}$ 。如果内标元素的浓度 C_s 固定，那么

$$\lg \frac{I}{I_s} = b \lg C + \lg a'' \quad (17)$$

式中 $a'' = \frac{a}{a_s C_s}$ 。因此可以用一系列标准试样绘制 $\lg \frac{I}{I_s} \sim \lg C$ 工作曲线，再测出待测试样

的 $\frac{I}{I_s}$ ，直接查出 $\lg C$ ，从而求出待测元素的浓度。

内标元素及内标线的选择：①采用外加内标元素时，它在试样中的原有含量应小到可以忽略，而试剂中所含分析元素也应小到可以忽略。内标元素的加入量，应使内标线强度适中，并且含量恒定。若采用试样中原有元素为内标，其含量变化必须很小或含量已测定。②内标元素应具有与分析元素相近的理化性质，如：熔点、沸点等。③内标线与分析线必须是匀称线对。对原子线来说，激发电位要相近。对离子线对来说，激发电

位与电离电位都要相近。④内标线应具有与分析线对相近的波长，并且要求无自吸、无干扰和背景较浅。

2.3.3 标准加入法

当测定低浓度时，往往不易找到不含被测元素的物质作为配制标样的基体，在这种情况下可采用标准加入法来测定试样中的微量元素。假定试样中某元素的百分比浓度为 X ，往试样中加入不同量的该元素配成标准系列。以 K 代表加入量， K 值是递增的，即 $K=0, n, m, \dots$ ，这时，标准系列中该元素的浓度为 $C_1=0+X, C_2=n+X, C_3=m+X, \dots$ 等。将标准系列在同一工作条件下摄谱，测量分析线和内标线的相对强度 R ，并以 R 和 K 值绘制校正曲线如图 2-3 所示：

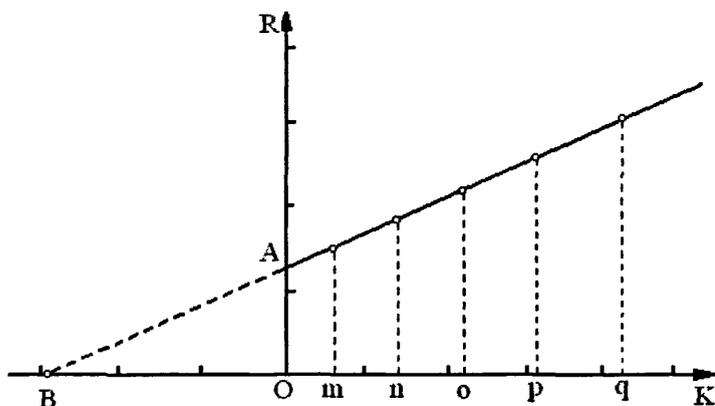


图 2-3 标准加入法的工作曲线

曲线自 A 点延长与横坐标交于 B 点， OB 的距离即为 X 值。可证明如下：

图中校正曲线的解析式为：

$$R = \frac{I_1}{I_2} = aK + AO \quad (18)$$

式中 a 为斜率。实际上 R 与浓度 $K+X$ 的关系应为：

$$R = \frac{I_1}{I_2} = a(K + X) \quad (19)$$

要使关系式(18)和(19)相等，应有： $aX = AO$ 。

因此
$$a = \frac{AO}{BO} \quad (20)$$

故有
$$X = BO \quad (21)$$

第3章 高能量激光诱导土壤等离子体辐射的空间分布特征

全球三大环境要素包括大气、水体和土壤。土壤污染不仅使地球表面环境遭到破坏，而且使有效耕地面积迅速减少，土壤中的有害成分特别是重金属污染直接威胁到农作物的食用安全和人类的身体健康。因此，对土壤污染情况实施快速准确监测，提出有效治理措施，已成为农业生产中不容忽视的问题。利用激光诱导等离子体光谱技术对土壤成分辐射特征进行研究和描述，对于建立检测土壤中重金属元素含量的有效方法来说具有十分重要的意义。目前，已有不少光谱工作者通过空间分辨技术对激光诱导等离子体的原子密度^[26,27]、发射强度^[28-31]和电子温度^[4,32-34]的分布特征进行了研究。不过，这些工作一般是在减压或常压环境气氛中研究激光诱导金属等离子体的情况。本实验是在高压（0.9MPa）环境气体中，利用高能量脉冲激光激发诱导土壤等离子体，对不同环境气氛中等离子体的空间分布特征进行了研究。

3.1 实验

3.1.1 实验仪器

本实验仪器装置包括：高能量钕玻璃激光器、光栅光谱仪结合 CCD 探测器、延时系统和计算机软件采集系统。实验装置如图 3-1 所示。

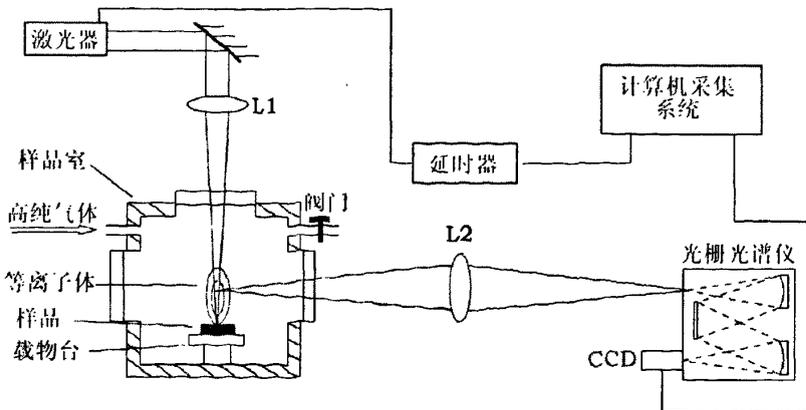


图 3-1 实验装置示意图

高能量钕玻璃激光器（NDZ-10 型）输出波长为 $1.06\mu\text{m}$ ，脉冲宽度为 0.7ms ，输出

能量为 0~25J，重复脉冲为 1 次/3min。激光经过焦距为 130mm 的透镜 (L1) 聚焦以后垂直照射到样品表面上，在此附近生成等离子体。样品室位于一个三维可调的平台上，样品室是根据实验条件自行设计的，可作为低气压下的真空室，也可用于高气压下的高压室，内腔大小为 5×5cm，至少可承受压强 1.5MPa 以上。室内充入高纯惰性缓冲气体（缓冲气的作用：一是防止样品在空气中烧蚀时发生氧化，二是在样品表面形成缓冲气等离子体，使蒸发的样品颗粒处于缓冲气等离子体中），由样品室的输入和输出端针阀控制气体流通，室内压强由压力表指示。激光等离子体作为发光体经过焦距为 79mm 的透镜 (L2) 按 1:1 成像于 WDS-8 型组合光栅光谱仪（光栅条数：1200L/mm，闪耀波长：250nm，波长范围：200~900nm）入射狭缝上，光谱仪分光后的输出信号由 CCD 接收，最后由计算机软件采集系统对数据采集绘制成图谱进行处理。

3.1.2 实验条件

采用高能量钕玻璃脉冲激光器激发诱导土壤等离子体，激光器输出功率密度约为 $2 \times 10^7 \text{W/cm}^2$ ，激光脉冲重复频率 1 次/4 分钟。小能量的 He-Ne 激光器配合 CCD 作为监视系统，精确瞄准激光作用于样品表面的位置，并调节样品表面与激光束垂直。被研究的样品置于封闭的样品室内，工作气体分别为高纯的氩气、氮气和二氧化碳气体。光谱仪入射狭缝宽度为 150 μm ，光谱采集波长范围在 315~365nm，中心波长 340nm。为了采集等离子体不同部位的发射谱线，实验前我们在光栅光谱仪的入射狭缝前放置了一个光阑，光阑宽度为 0.5mm。

首先，通过实验测定激光作用于样品表面的最佳聚焦处，以确定样品在样品室内的放置高度。然后，调节激光器作用于样品的位置，使激光诱导产生的等离子体辐射最大限度地被光谱仪接收，此时光谱强度最强，确定其为等离子体的中轴；以样品表面为参考面，缓慢调节光阑高度，直到不能采集到等离子体发射光谱，确定形成的等离子体高度。最后，通过调节激光器镜头的左右位置和光阑的高度，利用光谱仪采集不同轴向和径向位置处激光诱导土壤等离子体的发射光谱。轴向和径向移动间隔均为 0.5mm。

3.1.3 实验样品

在国家标准土壤粉末样品 (GBW-07402) 中加入光谱纯的 MnO_2 ，使样品中元素 Mn 的含量为 5%。将掺杂后的粉末样品置于玛瑙钵中研磨 3 小时，使其成为粒度约为 200 目的均匀样品。在土壤粉末中加入适量饱和蔗糖水溶液，以增加样品粘度。

搅拌均匀后利用 HGY-15 型压片机（天津乐得分析仪器公司）将其压制成直径为 13mm，厚度约 3mm 的光滑平面的圆形片状样品，在 12MPa 压强下保持 10 分钟。然后，放入电热鼓风干燥箱（温度 60-300℃，电压 220V，功率 2KW）中进行烘干，备用。

3.2 等离子体轴向发射光谱

为了初步了解激光诱导土壤等离子体的辐射情况，实验采集了在 Ar 气环境中等离子体的轴向发射光谱，如图 3-2 所示。

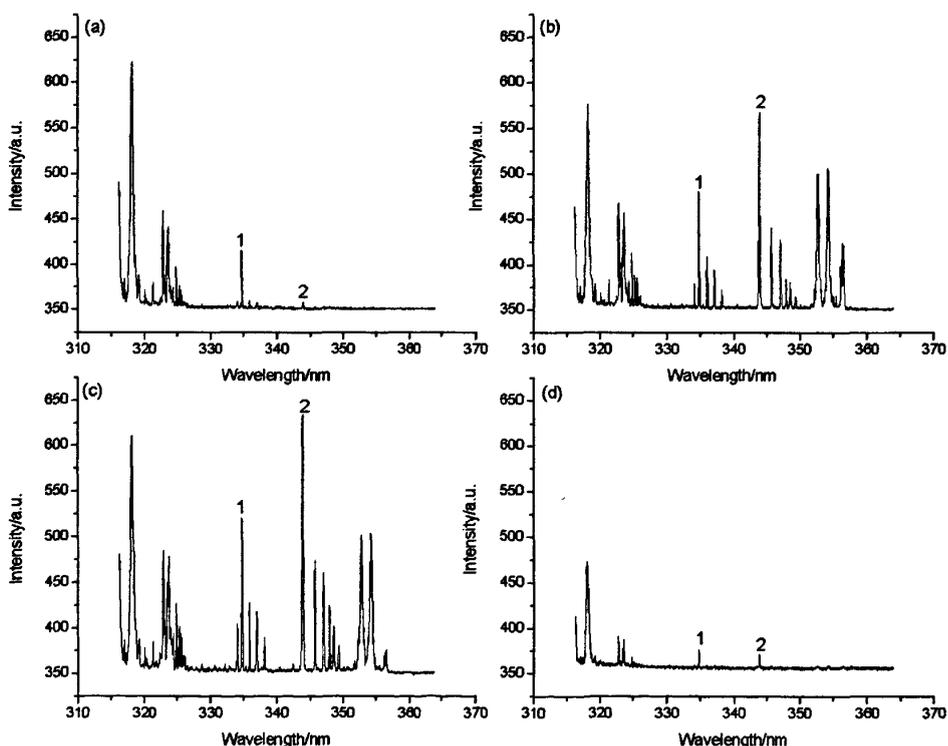


图 3-2 土壤等离子体在不同轴向位置的发射光谱

(a), $z=0.5\text{mm}$; (b), $z=1.0\text{mm}$; (c), $z=1.5\text{mm}$; (d), $z=2.0\text{mm}$

1, Ti II 334.941nm; 2, Mn II 344.199nm

比较图 3-2 中给出的实验结果，如以 Ti 的 334.941nm 和 Mn 的 344.199nm 两条线作为观测谱线，可以明显看出，等离子体中心轴区域辐射强度比较强，并且在轴向高度为 $z=1.5\text{mm}$ 处谱线强度最大；而在样品表面附近和等离子体羽尾的辐射区域，谱线强度比较弱，特别是羽尾处 $z=2.0\text{mm}$ 的区域，谱线强度比样品表面附近的更弱。由以上

结果可知，只有在距离样品表面 1.0~1.5mm 的区域中才会得到更强的发射光谱，这对于样品中微量元素产生的弱光谱信号的检测是有利的。

3.3 不同环境气氛中激光等离子体辐射的空间分布

为了研究环境气体种类对激光诱导等离子体辐射的影响，实验通过采集处理光谱数据，比较了 Ar、N₂ 和 CO₂ 气体分别作为环境气体时对等离子体辐射的影响。

3.3.1 激光诱导等离子体辐射强度的空间分布

在 0.9MPa 的高压环境气氛中，不仅环境气压对等离子体膨胀起到了约束作用，而且环境气体还会在高温下与激光烧蚀物质成分发生化学反应、进行能量交换等。经过光谱数据处理，得到等离子体空间相应位置辐射的 5 次测量扣除背景后的平均值，绘制出不同轴向高度位置的径向光谱强度分布曲线，如图 3-3 所示。

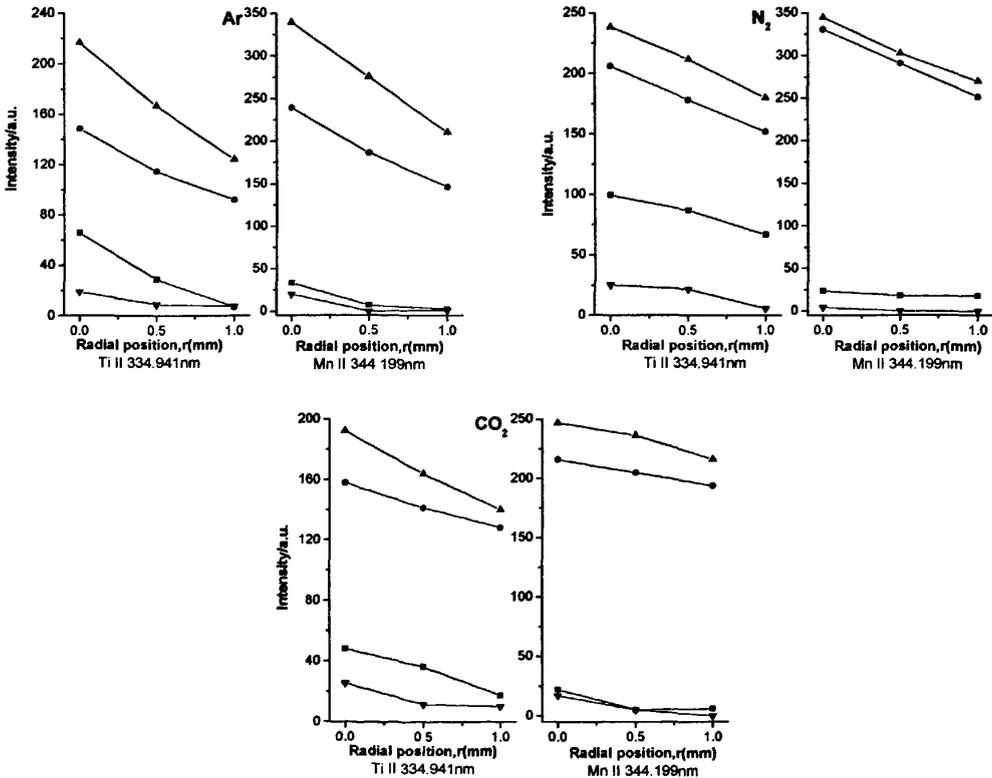


图 3-3 激光诱导等离子体辐射强度沿轴向分布曲线

—■—: z=0.5mm; —●—: z=1.0mm; —▲—: z=1.5mm; —▼—: z=2.0mm

比较图 3-3 中给出的激光等离子体辐射强度变化曲线看出，分别在 Ar 气、N₂ 气和

CO₂ 气体中, 光谱强度均沿径向单调递减, 在中心轴($r=0\text{mm}$)位置强度值最大。就 $r=0\text{mm}$ 位置而言, N₂ 环境气氛中元素光谱强度比在 Ar 气氛中稍强一些, CO₂ 气氛中最弱。另外, 通过检测 Ti II 334.941nm 和 Mn II 344.199nm 两条谱线强度表明, 等离子体辐射主要集中在了 $z=1.0\sim 1.5\text{mm}$ 区域, 即在此区域两种元素一次离子的浓度很高。尤其是元素 Mn 的发射光谱更加明显, 在等离子体的初始位置和羽尾的光谱强度非常微弱。这种光谱强度最大区域离开样品表面一定距离的现象在激光诱导金属等离子体中也存在^[35]。

以上实验结果表明, 选用的环境气体不同, 对激光等离子体的轴向和径向的辐射强度影响也不同, 因为高压环境气体与发光粒子之间通过碰撞进行能量交换^[36]或者在高温下产生化学反应^[9,37]的结果不同。所以, 合适的环境气氛是提高等离子体辐射强度的有效途径之一。当然, 选择不同发光粒子种类或同种发光粒子的不同光谱检测线, 等离子体的辐射强度空间分布是有差别的。

3.3.2 激光诱导等离子体电子温度的空间分布

为了更进一步了解等离子体的辐射机理, 选用了 Ti II 334.941nm 和 Ti II 337.280nm 两条无光谱干扰的谱线组成分析线对 (如图 3-4 所示), 利用双线法测量了激光等离子体温度的空间分布情况。分析线对的光谱学参数见表 3-1, 计算公式参考(10)式。

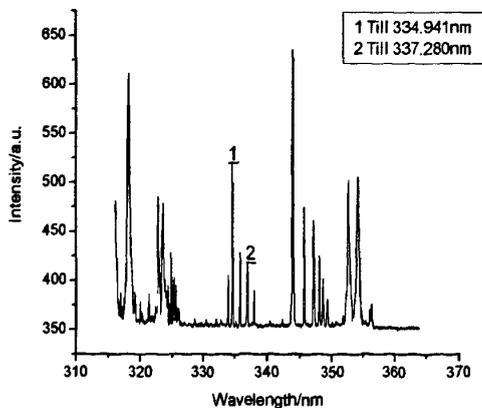


图 3-4 土壤等离子体发射谱线

表 3-1 Ti 发射谱线的光谱学参数^[38]

λ (nm)	E (eV)	gA
334.941	3.74	0.23×10^{10}
337.280	3.68	0.96×10^9

在同样的实验条件下，测量了等离子体轴向高度为 $z=1.0\text{mm}$ 和 $z=1.5\text{mm}$ 两区域的温度值，绘制的曲线如图 3-5 所示。

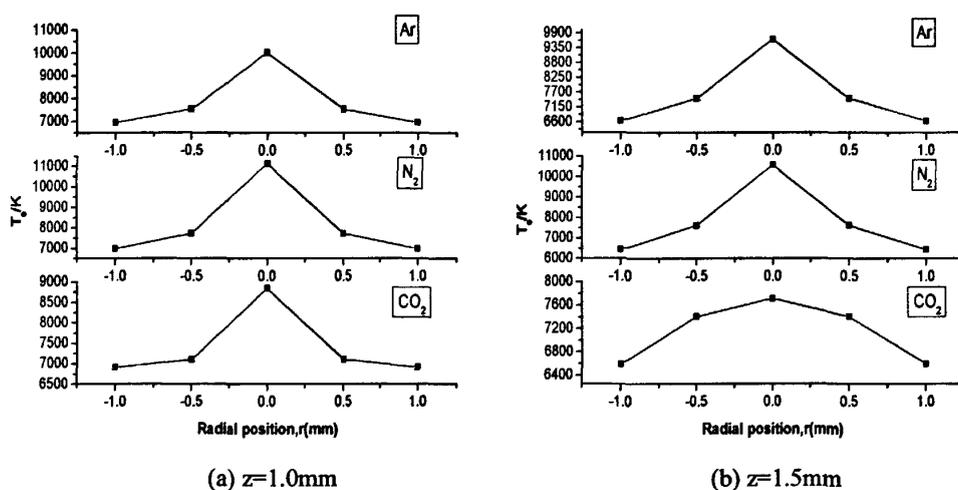


图 3-5 等离子体温度径向分布曲线

比较三种不同环境气体中得到的激光等离子体温度分布曲线看出，在 Ar 气和 N_2 气氛中等离子体形状较为对称，当 CO_2 气作环境气体时，沿着等离子体高度其形状有些不对称，表明其横向扩散速度较快，这是等离子体温度降低并由此而引起光谱强度减弱的主要原因。例如，当 $z=1.5\text{mm}$ ， r 从 0 变化到 1.0mm 时，相应的温度变化范围： T_{Ar} 为 $9,700\text{K}-6,600\text{K}$ ， T_{N_2} 为 $10,600\text{K}-6,400\text{K}$ ， T_{CO_2} 为 $7,700\text{K}-6,600\text{K}$ 。可见， CO_2 气氛中 $r=0\text{mm}$ 位置的温度比在 Ar 气和 N_2 气中低了至少 $2,000\text{K}$ ，致使元素 Ti 和 Mn 的一次离子浓度下降，光谱减弱。另外，激光等离子体的温度沿其高度是逐渐降低的，这是激光等离子体温度的变化规律^[39]。例如，在 Ar 环境气氛中， $z=1.0\text{mm}$ ， $r=0\text{mm}$ 位置的温度为 $10,000\text{K}$ ，而在 $z=1.5\text{mm}$ ， $r=0\text{mm}$ 位置温度值降到 $9,700\text{K}$ ，这是因为激光作用于样品以后，形成的等离子体的纵向和横向均随时间扩散，使其体积增大，能量密度减小，温度降低。以上实验结果表明，在确定的工作条件下，由于等离子体空间各位置的激发

温度不同，辐射强度是有差别的。

3.3.3 激光诱导等离子体电子密度的空间分布

为了研究等离子体中电子密度的空间分布情况，我们选用 Mg I 332.993nm 谱线根据谱线 Stark 展宽效应和公式(13)计算得到了电子密度。经查阅资料得知，Mg I 332.993nm 谱线在不同温度下的电子碰撞半宽度分别为 $W=5.16^{-2} \text{ \AA}$ ($T=5,000\text{K}$)和 $W=6.87^{-2} \text{ \AA}$ ($T=10,000\text{K}$)^[40]。经过计算，给出了在距离样品表面(a) $z=1.0\text{mm}$ 和(b) $z=1.5\text{mm}$ 高度处电子密度沿径向的变化特征曲线，如图 3-6 所示。

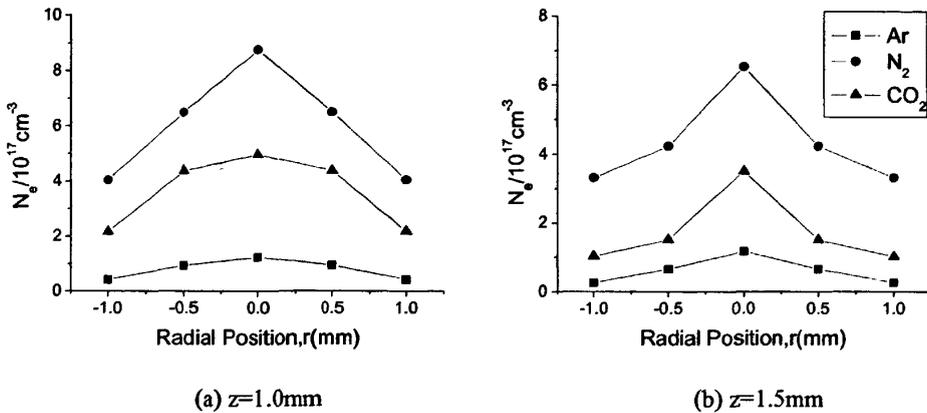


图 3-6 等离子体电子密度径向分布曲线

从图中可以看到，等离子体中电子密度分布相对于中心轴对称，并沿径向逐渐衰减。在距离样品表面 $z=1.0\text{mm}$ 区域的电子密度明显比 $z=1.5\text{mm}$ 区域的要高，这说明在样品表面附近，由于出射粒子的速度很高，在周围环境气体的作用下，粒子间的碰撞最剧烈，因此此处的电子密度最高；随着距样品高度的增加，等离子体羽中的粒子速度也随着距离的增加而迅速减小，粒子间的碰撞随之减弱，电子密度也就逐渐降低。值得注意的是，在三种不同环境气体中等离子体的电子密度有明显差异， N_2 气中的电子密度最大，而 Ar 气中的最小，说明在等离子体的演化过程中，环境气体与等离子体之间进行着复杂的相互作用，气体压强和气体种类对等离子体的膨胀具有不同程度的约束作用和影响。

3.4 不同环境气氛中等离子体光谱的信背比

激光等离子体辐射的光谱信背比 (SBR) 也是评价光谱质量的重要参数之一，较高的信背比是准确测量弱光谱信号强度的有利条件。通过记录 Ti II 334.941nm 和 Mn II 344.199nm 两条谱线的强度及其附近的背景强度，计算结果如表 3-2 所示。

表 3-2 不同环境气体中观测谱线信背比

观测谱线	气体	z=0.5mm			z=1.0mm			z=1.5mm		
		r=0mm	r=0.5mm	r=1.0mm	r=0mm	r=0.5mm	r=1.0mm	r=0mm	r=0.5mm	r=1.0mm
Ti 334.941 nm	Ar	1.250	1.094	1.122	1.401	1.371	1.376	1.524	1.384	1.314
	N ₂	1.279	1.276	1.236	1.566	1.476	1.430	1.604	1.576	1.484
	CO ₂	1.138	1.093	1.037	1.371	1.350	1.369	1.522	1.357	1.326
Mn 337.280 nm	Ar	1.073	1.013	1.031	1.674	1.595	1.546	1.818	1.596	1.467
	N ₂	1.075	1.042	1.130	1.923	1.777	1.682	1.953	1.845	1.742
	CO ₂	1.036	1.006	1.000	1.616	1.475	1.467	1.697	1.552	1.492

从表中数据看出，在 3 种不同的环境气体中，光谱信背比在不同等离子体高度沿径向变化规律与光谱强度分布相同，也是单调递减的。另外，在等离子体中心轴位置的光谱信背比最高，而且在 z=1.5mm 高度上有最佳值，表明这是等离子体辐射的最佳观测区。

本章小结

采用高能量钕玻璃激光器激发诱导土壤等离子体，研究了在不同种类的高压环境气氛中，等离子体辐射强度、电子温度和电子密度的空间分布规律。实验结果表明，在三种环境气体中等离子体辐射强度在轴向距离样品表面约 z=1.5mm 位置区域最大，电子温度和电子密度随着距离样品表面高度的增加而降低；等离子体中心轴线区域的电子温度和电子密度最高，并沿等离子体的径向单调递减。尤其值得注意的是，由于发光粒子与不同种类的高压气体间通过碰撞进行的能量交换或者在高温下发生化学反应的结果不同，环境气体种类对激光诱导等离子体辐射强度的影响不同。例如，在 N₂ 环境气氛中能进一步增强元素 Ti 和 Mn 的谱线强度，这说明合适的环境气氛是提高等离子体辐射强度的有效途径之一。等离子体电子密度在不同环境气体中有明显差异，说明在等离子体时空演化过程中，环境气体与等离子体之间进行着复杂的相互作用，气体压强和气体种类对等离子体的膨胀具有不同程度的约束作用。

第4章 激光诱导熔穴对等离子体辐射增强效应的研究

把高能量脉冲激光束聚焦以后作用于靶材上,被激光烧蚀物质便产生了蒸发、电离和激发,形成高温、高密度激光等离子体,这种激光诱导等离子体技术在薄膜淀积、材料表面处理、表面改性等许多领域中得到了广泛应用。通过测量激光等离子体的发射光谱来诊断等离子体特性,优化实验条件,从而得到理想的研究结果,是一项重要的基础性工作。等离子体的辐射特性与许多因素有关系,涉及到激光输出特性(波长、脉冲宽度、输出能量)^[41,42]、环境气氛(气体种类、压强)^[5-7,43-48]、靶材性质(颜色、硬度、密度、熔点、沸点、反射率)等^[49,50]。特别是在激光痕量检测技术中,如何得到高质量的激光等离子体光谱,对于提高检测灵敏度,降低光谱分析检出限具有重要意义。本实验是用高能量脉冲激光重复作用于土壤样品同一位置,研究了激光诱导熔穴对等离子体辐射的增强作用,初步探讨了光谱强度提高的内在机理。

4.1 实验

4.1.1 实验仪器与工作条件

实验装置如图 3-1 所示。本实验中采用的激光器输出能量为 6J, 功率密度约 $2.3 \times 10^7 \text{W/cm}^2$; 样品室内充入高纯氩气作为缓冲气体, 气体压强 0.6MPa; WDS-8 组合光谱仪的入射狭缝宽度为 $70 \mu\text{m}$ 。采集光谱的波长范围在 310~360nm, 中心波长为 335nm。

4.1.2 实验样品

在国家标准土壤粉末样品(GBW-07408)中滴加少量饱和蔗糖水溶液,以增加样品的粘度。充分搅拌均匀后放入 HGY-15 型压片机中,在 14MPa 压强下维持 10 分钟,压制成直径 13mm、厚度 6mm 表面光滑的圆形片状样品。然后把样品放入电热鼓风干燥箱(温度 200℃, 电压 220V, 功率 2KW)中烘干,备用。

4.2 等离子体辐射谱线强度和信背比

实验记录了在样品同一位置上,在序列激光脉冲作用下等离子体发射光谱强度的变化情况。图 4-1 中给出了分别在第一、五、十和十五个激光脉冲烧蚀土壤样品时的等离

子体发射光谱图。

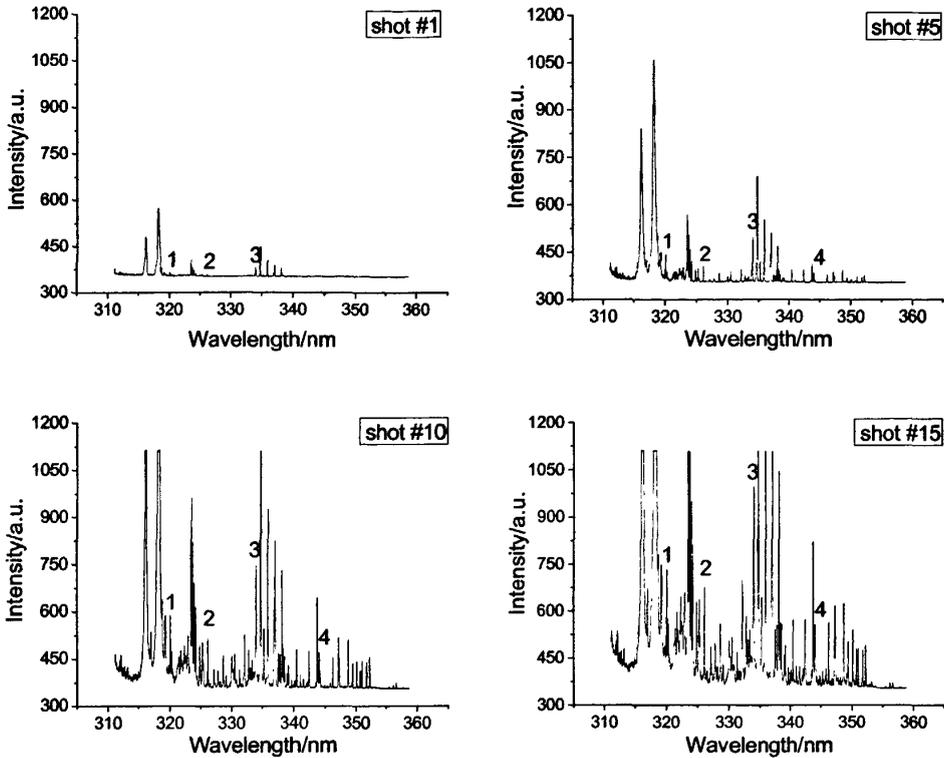


图 4-1 不同序列激光脉冲作用下土壤等离子体发射光谱

1, Si II 319.951nm; 2, Fe I 326.133nm; 3, Ti I 334.1875nm; 4, Al I 344.365nm

从图 4-1 可以看到，随着对样品同一位置上重复作用激光脉冲个数的增加，光谱强度不断增强。例如，在第一个激光脉冲产生的等离子体光谱中，Si II 319.951nm、Fe I 326.133nm 和 Ti I 334.1875nm 元素谱线强度非常微弱，而 Al I 344.365nm 元素谱线没有探测到。当重复作用脉冲数增加时，相应的谱线强度均有所增强。第十五个脉冲得到的 Si II 319.951nm 和 Ti I 334.1875nm 的谱线强度比第一个脉冲作用时提高了 20 多倍，Fe I 326.133nm 和 Al I 344.365nm 的谱线强度增长更为明显。经过实验观察表明，在第十四或第十五个激光脉冲作用下，多数元素的谱线强度基本达到了峰值。

为了进一步评价所得激光光谱的增强规律和光谱质量，通过五次重复实验，采集五组光谱数据求平均值，绘制出元素谱线强度和光谱信背比随着序列激光脉冲的变化曲线，如图 4-2 所示。

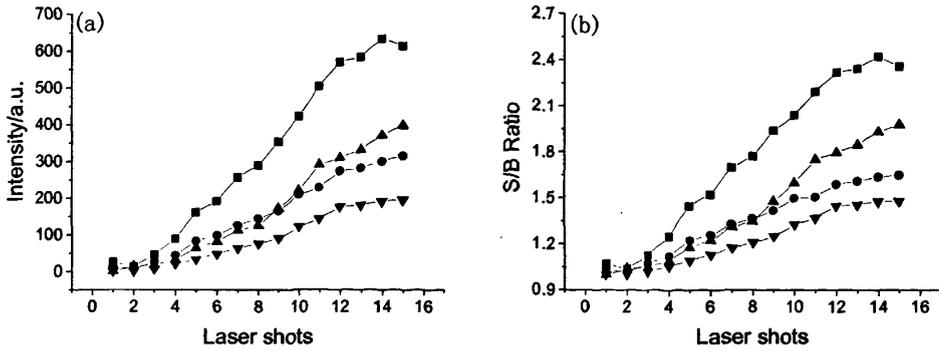


图 4-2 不同序列激光脉冲作用下观测谱线强度(a)和信背比(b)

—■—: Ti; —●—: Si; —▲—: Fe; —▼—: Al

从图 4-2 (a) 的测量结果看出, 谱线强度随着序列激光脉冲的变化曲线与前面的观察分析一致。当采用激光脉冲多次作用于样品同一位置, 虽然从始至终没有改变激光束聚焦条件, 但是由于逐渐形成的较深熔穴的影响, 每个脉冲对样品的蒸发和激发特性发生了变化, 使得激光等离子体辐射强度越来越大。同时看出, 待到第十四、第十五个激光脉冲作用时, 元素谱线强度基本达到了峰值。从图 4-2 (b) 看到, 光谱信背比随着序列激光脉冲的变化规律与光谱强度的相近, 表明光谱质量不断得到改善, 这对于测量激光等离子体发射的微弱信号是有利的。为了探讨激光光谱随着样品同一位置上序列激光脉冲作用下的变化机理, 下面将对等离子体形状、激光诱导熔穴形貌以及激光烧蚀样品质量进行研究。

4.3 激光诱导等离子体的形状

通过比较激光诱导等离子体的形状、尺寸和颜色, 在一定程度上能够解释等离子体辐射随着序列激光脉冲增强的原因。为了保证拍摄的等离子体图片清楚, 拍摄过程在暗室条件下进行, 并且利用照相机的 B 门对等离子体形成的完整过程进行拍照。图 4-3 给出了在第一、五、十、十五个脉冲作用下, 激光诱导土壤等离子体照片, 照片中像的大小与等离子体的实际尺寸为 1:1。

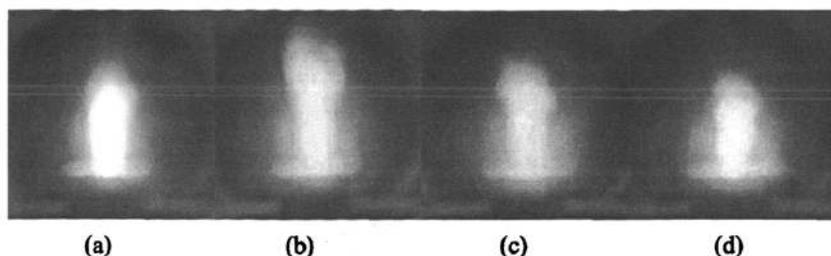


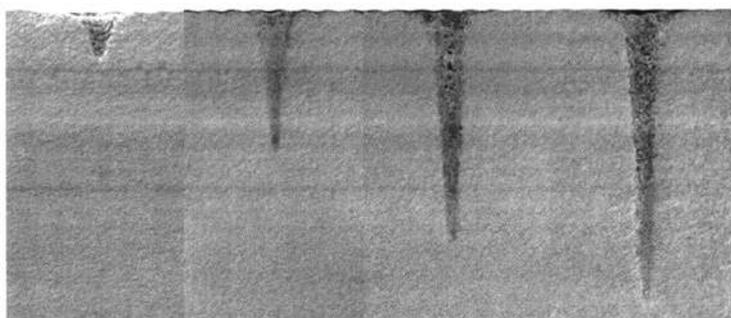
图 4-3 不同序列激光脉冲作用下等离子体照片

- (a) 第一个脉冲作用后的等离子体；(b) 第五个脉冲作用后的等离子体；
(c) 第十个脉冲作用后的等离子体；(d) 第十五个脉冲作用后的等离子体

比较图 4-3 中拍摄的等离子体照片看出，第一个激光脉冲诱导等离子体形状 (a) 可以近似视为柱对称，它是由样品表面物质生成的。第五个激光脉冲诱导等离子体 (b) 的高度明显增加了，且羽焰尾部发生了畸变，但是离开样品表面一定高度（相对于 (a)）的等离子体主体近似为柱对称的。这是因为在等离子体形成过程中受到了前四个激光脉冲联合诱导产生的较深样品熔穴的约束作用，蒸发物质在熔穴内的横向扩散受到阻碍，只能纵向扩散，所以在样品表面上喷射出的等离子体也比较高。类似地，第十个激光脉冲诱导等离子体 (c) 受到了前九个激光脉冲联合诱导熔穴的约束作用，熔穴更深，约束效应更为明显，使得样品表面上喷射出的等离子体体积相对于 (b) 变小了，但是能量密度提高了，对烧蚀物质的蒸发和激发能力会更强。第十五个激光脉冲诱导等离子体的形状与 (b) 或 (c) 类似，体积更小。然而，从激光等离子体辐射的颜色看，随着样品同一位置上重复作用激光脉冲次数的增加，等离子体越发明亮，颜色从黄色逐渐转为白色，足见等离子体温度在不断提高，蒸发和激发能力不断增强，这是光谱强度增大的主要原因。

4.4 激光诱导熔穴形貌及烧蚀质量

为了更直接地观察多个激光脉冲重复作用于土壤样品后形成的熔穴形状，用 600# 金刚砂纸打磨出熔穴的纵剖面，然后用扫描电子显微镜对熔穴形貌进行扫描拍照，扫描放大倍数为 $\times 20$ 倍。图 4-4 分别给出了一个、五个、十个、十五个激光脉冲作用下样品被烧蚀孔穴的形貌，孔径尺寸与实际大小比例为 8: 1。



No.1 No.5 No.10 No.15

图 4-4 电镜扫描激光诱导熔穴照片

从图 4-4 的四幅照片可以看到，激光诱导熔穴的形状比较规则，从孔穴底部到顶部直径逐渐增大，基本成圆锥形。尽管随着熔穴深度的增加，激光束焦点与被作用样品位置的距离越来越大，致使光作用面积增大，激光功率密度降低，但实验结果显示的熔穴形状并不是如我们原来想象的那样随着深度增加直径增大，而是缓慢变小。分析认为，当锥形熔穴形成以后，一方面借助孔壁多次反射过程所产生的 Fresnel（菲涅耳）吸收^[51]使部分物质得到蒸发。同时，孔壁的多次反射对激光束有“聚焦”作用（如图 4-5 所示），使孔穴的中心位置激光功率密度相对上升，能有效烧蚀样品，所以孔深随着序列激光脉冲的作用不断加深；但是，由于

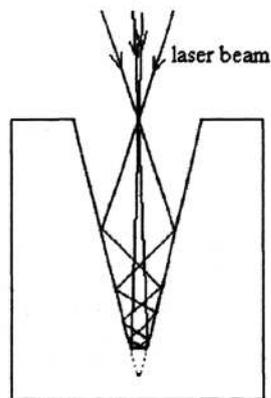


图 4-5 熔穴内激光传输示意图

孔壁反射要损失能量，使得孔深加大的速度将越来越慢（如十个激光脉冲形成的孔深小于五个脉冲形成孔深的二倍），即烧蚀样品越来越少。另一方面，孔内蒸发物质在孔径的约束下能够有效吸收后续激光脉冲能量，进一步发生电离，通过逆韧致辐射吸收激光能量^[52]，形成了高温等离子体，烧蚀样品的原子化程度升高，所以辐射增强。从前面给出的光谱强度和光谱信背比的测量结果也证实了这一点。

激光对样品的烧蚀质量是影响等离子体辐射强度的重要参数之一。实验中利用扫描电子显微镜测量样品被激光脉冲作用后留下的熔穴直径 d 和深度 h ，并把熔穴近似看作圆锥形来计算激光对样品的烧蚀质量。计算公式为 $m=(1/3)\pi(d/2)2hp$ ，样品密度 $\rho=2.243\text{mg/mm}^3$ ，测量结果见表 4-1。

表 4-1 不同个数激光脉冲烧蚀土壤样品质量

作用脉冲个数	1	5	10	15
表面直径 $d(\text{mm})$	0.80	0.90	0.90	0.90
孔深 $h(\text{mm})$	0.78	2.68	4.42	5.50
体积 $v(\text{mm}^3)$	0.13	0.57	0.94	1.17
烧蚀质量 $m(\text{mg})$	0.29	1.27	2.10	2.61

从表 4-1 给出的数据结果显示,激光诱导熔穴的表面直径待几个脉冲以后不再改变,而孔深在逐渐加大,因此激光烧蚀样品总量随着作用脉冲个数的增多逐渐增大。但是,单个激光脉冲平均烧蚀样品质量却随着作用脉冲个数的增多而递减,例如,在累计一、五、十、十五个脉冲作用于样品时的单脉冲平均烧蚀质量分别是 0.29、0.25、0.21 和 0.17mg,此结果与前面对熔穴形成过程的讨论完全吻合。如上所述,光谱强度和光谱信背比的提高是由于其他蒸发、激发条件改善所致,即熔穴中的样品蒸发物受孔径约束且能够有效吸收后续激光脉冲能量。

4.5 不同环境气氛对等离子体发射光谱的影响

实验采集了在不同环境气氛(压强为 0.6MPa 的 Ar、N₂ 和 CO₂ 气体)中,单脉冲激光连续作用于土壤样品同一位置,共作用十七个脉冲所得到的激光诱导等离子体发射光谱。光谱采集范围 335~385nm,谱线中心波长为 360nm。选择等离子体发射光谱图 4-6 中 Mn I 360.849nm、K II 361.843nm 和 Fe I 363.146nm 作为观测谱线,比较了在相同实验条件下不同环境气体种类对序列单脉冲激光形成的等离子体辐射谱线强度和光谱信背比的影响,如图 4-7 所示。

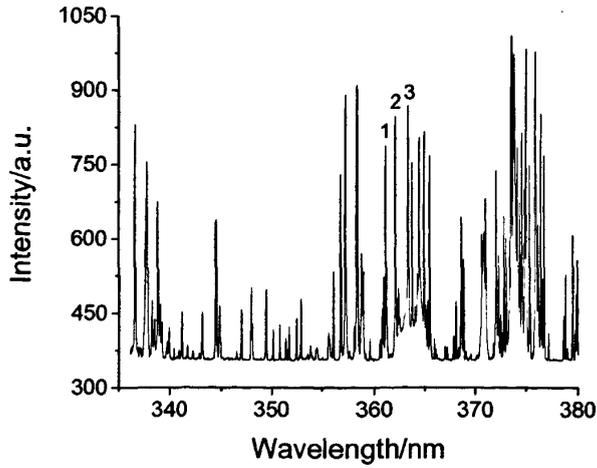
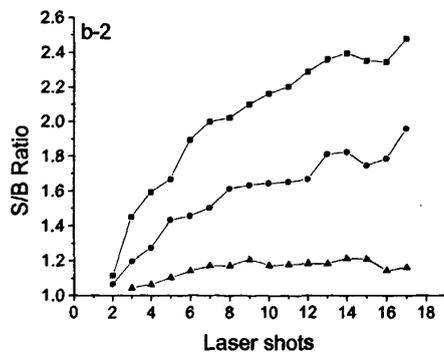
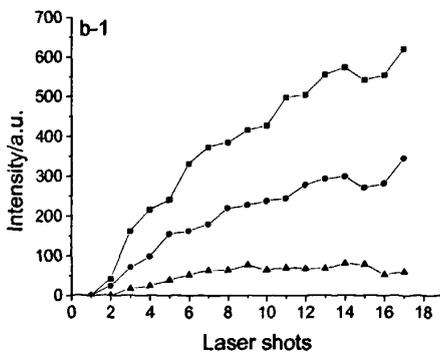
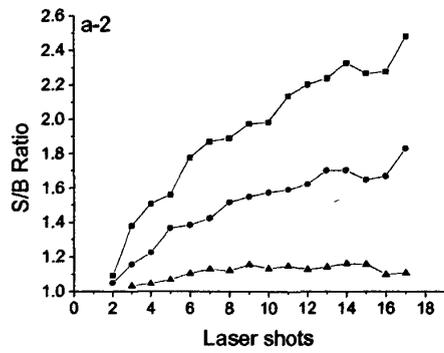
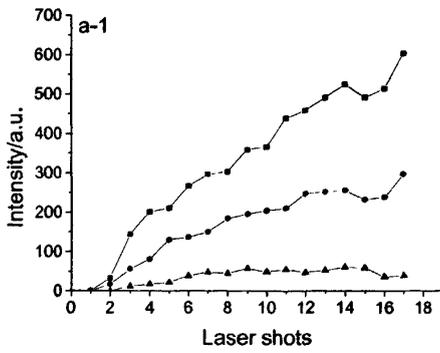


图 4-6 土壤等离子体发射谱线图

1, Mn I 360.849nm; 2, K II 361.843nm; 3, Fe I 363.146nm



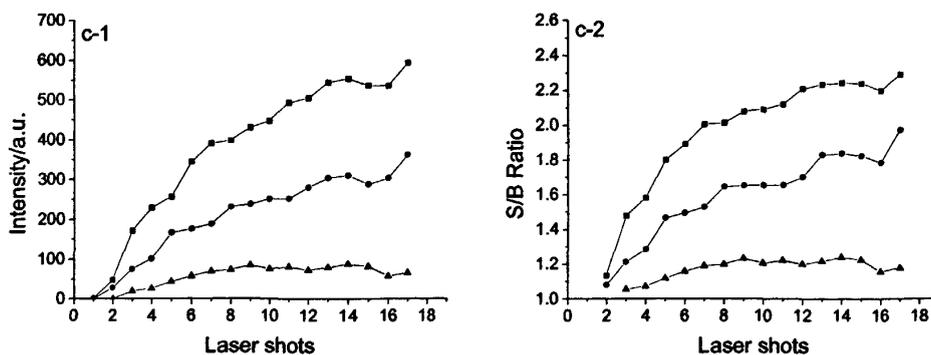


图 4-7 不同环境气氛中观测谱线谱线强度和信背比

a, Mn I 360.849nm; b, K II 361.843nm; c, Fe I 363.146nm;

-■-: Ar 环境中; -●-: N₂ 环境中; -▲-: CO₂ 环境中

从上图中首先看到, 在不同的环境气氛中, 随着单脉冲激光作用个数的增加, Mn I 360.849nm、K II 361.843nm 和 Fe I 363.146nm 三条谱线强度及其信背比都分别有不同程度的提高, 而且在第十五或者十六个脉冲作用时谱线强度和其信背比出现了下降趋势, 到第十七个脉冲作用时又有所提高。其次, 在 Ar 气和 N₂ 气环境中, 第一个激光脉冲作用于样品表面时不能采集到等离子体发射谱线, 因为此时土壤等离子体形成后扩散速度很快, 温度急速降低, 致使等离子体持续时间短, 辐射强度非常弱。到第二个激光脉冲作用时, 由第一个激光脉冲烧蚀形成的孔穴对等离子体的膨胀有了约束作用, 等离子体密度增加, 辐射增强, 能采集到较弱的发射光谱。而在 CO₂ 环境气体中, 到第三个激光脉冲作用时才采集到发射光谱, 并且谱线强度相对很弱。这说明环境气体种类的不同, 对等离子体辐射的影响是显著的。

本章小结

采用激光器输出的单脉冲激光重复作用于样品表面同一位置, 对序列激光脉冲作用下形成的等离子体发射光谱进行采集。实验结果显示: 在熔穴孔径的约束作用下, 激光诱导土壤等离子体辐射不断增强, 谱线强度和光谱信背比都随着作用脉冲个数的增加有不同幅度的提高。通过采集等离子体像及熔穴形貌的图片, 对等离子体形状、熔穴形貌和烧蚀样品质量进行了研究, 初步探究了激光诱导熔穴对等离子体辐射增强的内在机理。实验研究了不同环境气氛对等离子体辐射的影响, 实验发现, 不同种类的环境气体对序列单脉冲激光作用形成的等离子体辐射强度和光谱信背比有显著的影响。因此, 若要提高等离子体辐射强度和谱线质量, 选择合适的缓冲气体是需要考虑的重要因素。

第5章 样品制备条件对激光诱导土壤等离子体辐射的影响

LIPS 实验与多个参数有关, 如激光波长、脉冲宽度和强度、焦斑大小、导热性、样品表面的光学性质及环境气压等, 因此激光诱导等离子体的发生包含着许多复杂的过程。本实验研究了不同制备条件下的土壤靶样品对激光诱导等离子体辐射的影响。

5.1 实验

5.1.1 实验仪器与工作条件

实验装置如图 3-1 所示。本次实验中采用的激光器输出功率密度约 $3 \times 10^7 \text{W/cm}^2$; 样品室内充入高纯氩气作为缓冲气体, 室内气压为 0.8MPa; 调节 WDS-8 组合光谱仪的入射狭缝宽度为 $70\mu\text{m}$ 。采集光谱的波长范围在 335~385nm, 中心波长为 360nm。

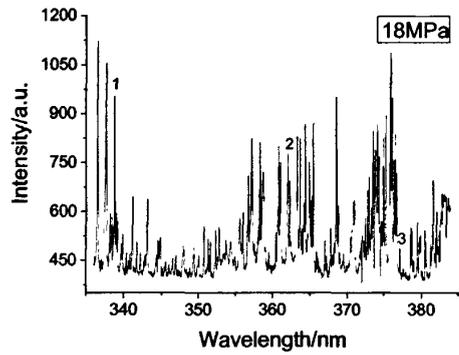
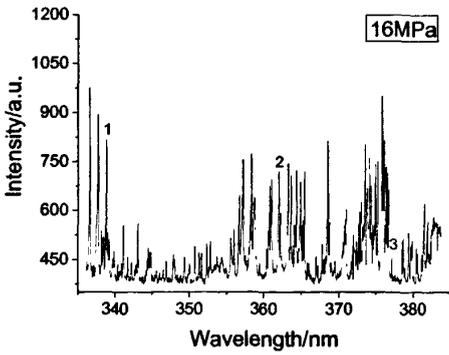
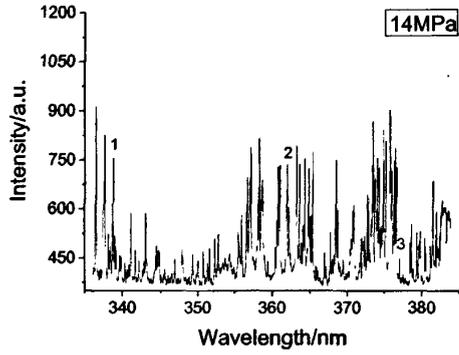
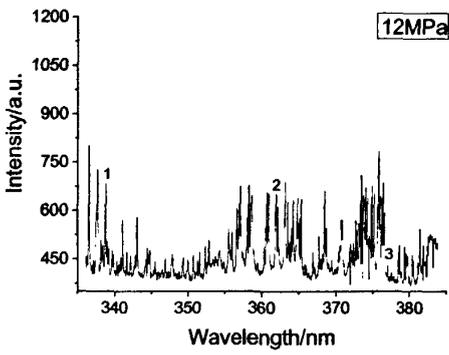
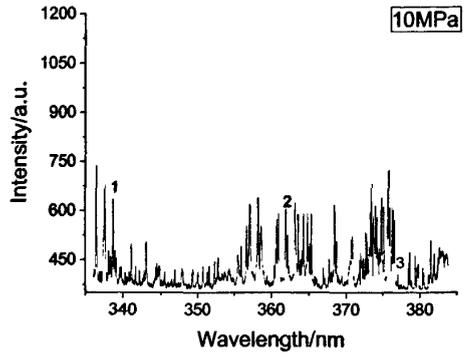
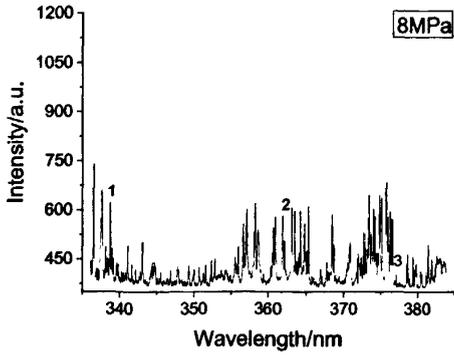
5.1.2 实验样品

在国家标准土壤 (GBW-07410) 粉末中滴入适量饱和蔗糖水溶液, 以增加样品的粘度, 充分搅拌均匀后放入 HGY-15 型压片机中, 分别在 8、10、12、14、16、18、20MPa 压强下把土壤粉末压制不同硬度 (密度) 的表面光滑的片状样品, 每次压制样品维持 15 分钟, 样品直径为 13mm、厚度约为 4mm。然后, 把压制好的样品放入电热鼓风干燥箱 (温度 200°C , 电压 220V, 功率 2KW) 中进行烘干, 备用。

选用三种不同粒度的砂纸 (100#, 360#, 600#) 分别对压制烘干好的样品表面进行打磨, 使样品表面分别呈现不同的粗糙程度, 然后作为实验样品来观测样品表面性质对激光诱导等离子体辐射的影响。

5.2 压制样品硬度对等离子体光谱强度的影响

通过大量的实验发现, 不同的样品制备条件, 使等离子体辐射强度和光谱信背比均发生了不同程度的变化。如图 5-1 给出了在相同实验条件下, 不同硬度的土壤样品受高能量激光脉冲作用后产生的部分等离子体发射光谱图。



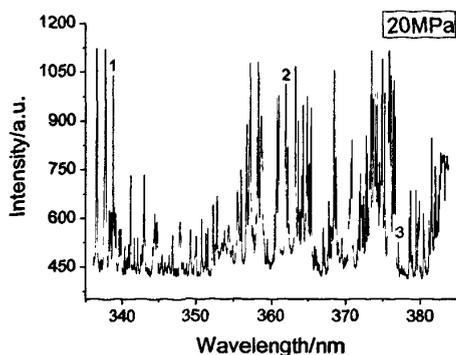


图 5-1 不同样品硬度条件下等离子体发射光谱比较
1, Ti II 338.376nm; 2, K II 361.843nm; 3, Cu I 377.190nm

从图 5-1 中可以清楚地看出，随着样品制备所用压强的提高，激光诱导土壤等离子体的光谱强度不断增强。为了更直观地表示这种变化规律，以图中 Ti II 338.376nm、K II 361.843nm 和 Cu I 377.190nm 作为分析谱线，通过测量不同硬度样品的等离子体发射光谱强度，十次测量结果扣除背景后取平均值，所得数据列入表 5-1，绘制图形如图 5-2 所示。

表 5-1 不同硬度样品等离子体分析谱线强度

分析谱线	8MPa	10MPa	12MPa	14MPa	16MPa	18MPa	20MPa
Ti II 338.376nm	196.75	216.20	238.30	286.80	320.30	370.00	402.65
K II 361.843nm	160.75	177.50	183.40	215.75	274.55	294.15	338.65
Cu I 377.190nm	37.15	39.35	47.70	61.70	64.00	66.15	75.40

从上表数据可以看出，制备样品所用的压强越高，激光烧蚀样品产生的光谱强度越大。例如，在 20MPa 压强下制备的土壤样品受激发而形成的等离子体中，三条分析谱线强度比在 8MPa 压强下制备样品的发射谱线强度分别提高了 1.05、1.11 和 1.03 倍。另外，从上表数据也能看出，所测元素谱线的灵敏度不同，谱线强度随样品硬度增大而提高的幅度也不同。

从图 5-1 也可以看出，当激光烧蚀样品硬度增加时，所得等离子体光谱的背景在缓慢增大。为了考查制备样品压强对光谱信背比的影响，测量计算了元素 Ti、K 和 Cu 的

光谱数据, 结果列入表 5-2, 绘制出图形如图 5-3 所示。可见, 随着样品硬度增加, 光谱信背比单调增大, 这标志着光谱质量在不断提高, 有利于微弱光谱信号的检测。

表 5-2 不同硬度样品等离子体分析谱线信背比

分析谱线	8MPa	10MPa	12MPa	14MPa	16MPa	18MPa	20MPa
Ti II 338.376nm	1.488	1.536	1.577	1.704	1.739	1.842	1.890
K II 361.843nm	1.406	1.449	1.464	1.543	1.633	1.662	1.760
Cu I 377.190nm	1.101	1.107	1.127	1.165	1.168	1.171	1.197

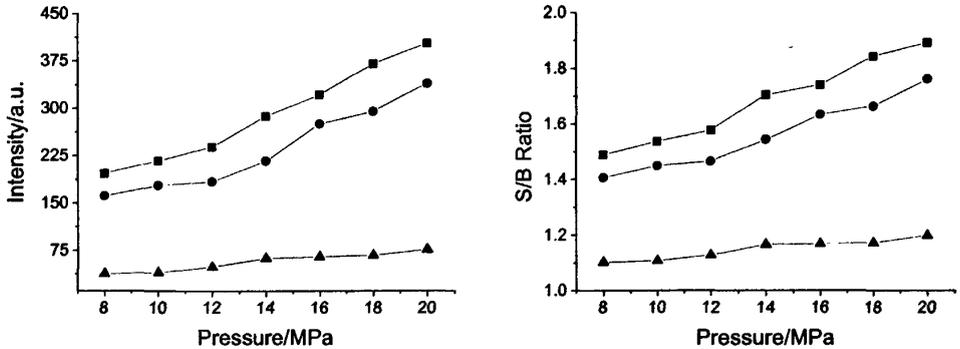


图 5-2 谱线强度随样品硬度增大的变化曲线 图 5-3 光谱信背比随样品硬度增大的变化曲线
 —■—: Ti II 338.376nm, —●—: K II 361.843nm, —▲—: Cu I 377.190nm

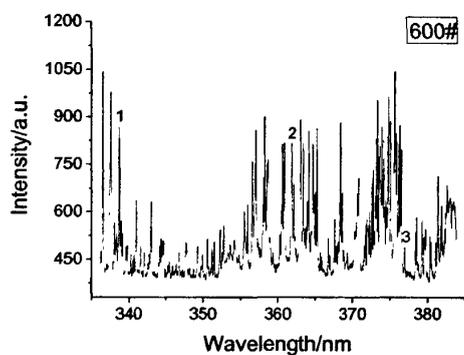
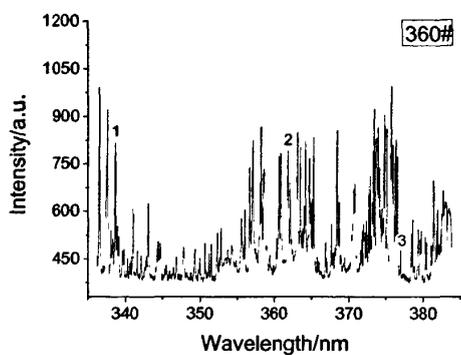
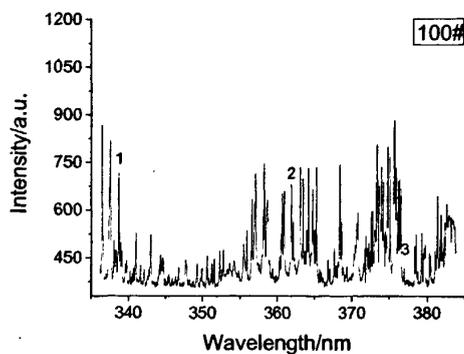
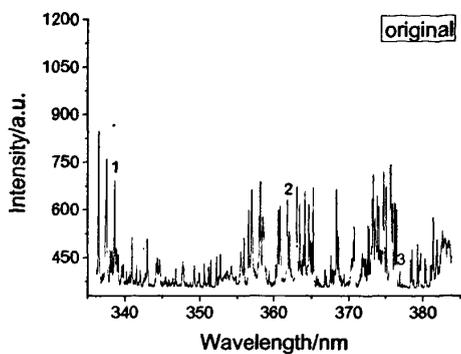
5.3 样品表面性质对等离子体辐射强度的影响

Naeem等^[8]认为, 激光对靶物质的烧蚀是通过激光束作用于物质表面产生的热效应来实现的, 所以靶材料的表面状况对激光反射率和能量耦合影响很大, 从而对等离子体的辐射也产生明显影响。陈金忠等^[49]用高能钨玻璃激光器(1064nm, 0.7ms, 0~25J)研究了金属表面涂碳层的厚度对激光诱导等离子体辐射强度和等离子体温度的影响, 通过实验数据证明: 涂抹合适厚度的碳层使等离子体的半径增大, 温度升高, 辐射强度增强。我们在压制不同硬度样品的基础上, 利用不同粒度的砂纸(100#, 360#, 600#)把样品表面进行打磨, 以此研究了样品表面性质对激光诱导土壤等离子体辐射强度的影响。

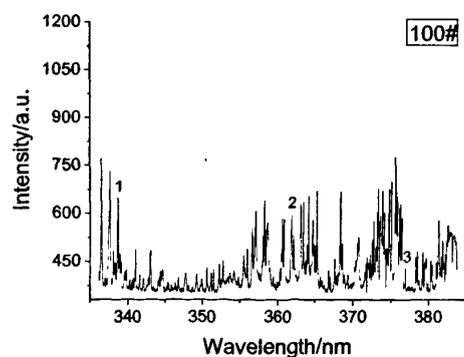
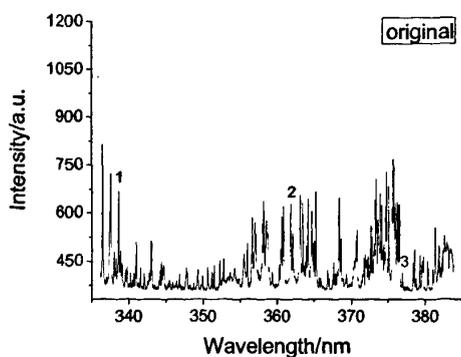
如图 5-3 出示了不同硬度样品表面分别经不同型号砂纸打磨后, 在高能量脉冲激光

作用下形成的部分等离子体发射光谱图。

8MPa



14MPa



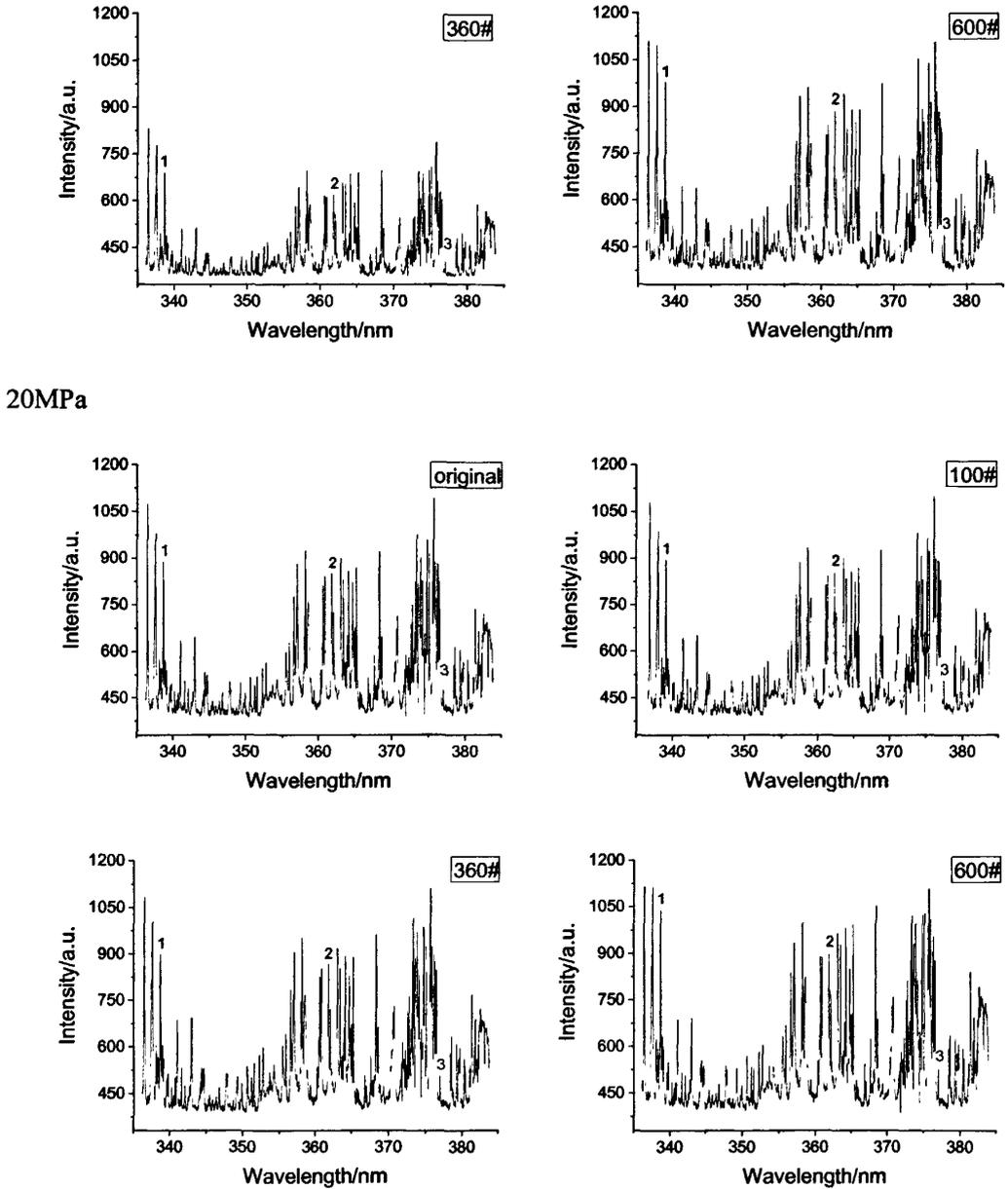


图 5-3 样品表面性质对激光诱导等离子体辐射的影响

1, Ti II 338.376nm; 2, K II 361.843nm; 3, Cu I 377.190nm

比较上图中不同表面性质的样品在脉冲激光作用下产生的等离子体发射光谱, 可以很明显看出, 样品表面性质对激光诱导等离子体辐射具有一定影响。除了 14MPa 压强下制备的样品经粒度为 100# 砂纸打磨后, 等离子体发射光谱强度较原始样品产生的等离子体辐射稍微有所降低外, 其他两种硬度的表面经打磨后的靶样品激发产生的发射光

谱都比原始样品产生的光谱强度有不同程度的增强。表面粒度越均匀越细腻，等离子体辐射增强效果越明显。例如在 8MPa 压强下制备的土壤样品中，激光等离子体辐射强度随着使用的砂纸型号的增大（即样品表面粗糙程度降低）而明显增强。分析认为，压制样品的强度不同，导致土壤样品的密度不同，物质颗粒在微观上的排列紧凑程度也不一样。如果压制样品的强度较小，不同型号的砂纸打磨样品会产生不同的表面性质，选用型号小的打磨会使表面比较粗糙，激光辐照样品表面时，光就比较容易发生散射，降低对物质的蒸发和激发能力，致使产生的等离子体发射光谱较弱。但是，压制出来的原始样品表面非常光滑，很容易对照射的激光束产生反射，这也造成了激光能量损失，使其利用率降低，不能有效对物质进行蒸发。

下面以 K II 361.843nm 分析谱线为例，测量了其在不同样品制备条件下得到的谱线强度和光谱信背比，五次测量数据扣除背景后取平均值，计算结果如表 5-3 所示。

表 5-3 样品表面性质对激光诱导等离子体辐射光谱的影响

样品	8MPa		14MPa		20MPa	
	谱线强度	信背比	谱线强度	信背比	谱线强度	信背比
原始样品	254.8	1.600	282.1	1.636	299.0	1.675
打磨 1 (100#)	267.5	1.610	231.4	1.552	308.9	1.694
打磨 2 (360#)	288.8	1.665	301.2	1.677	309.9	1.719
打磨 3 (600#)	310.4	1.682	333.4	1.718	348.1	1.741

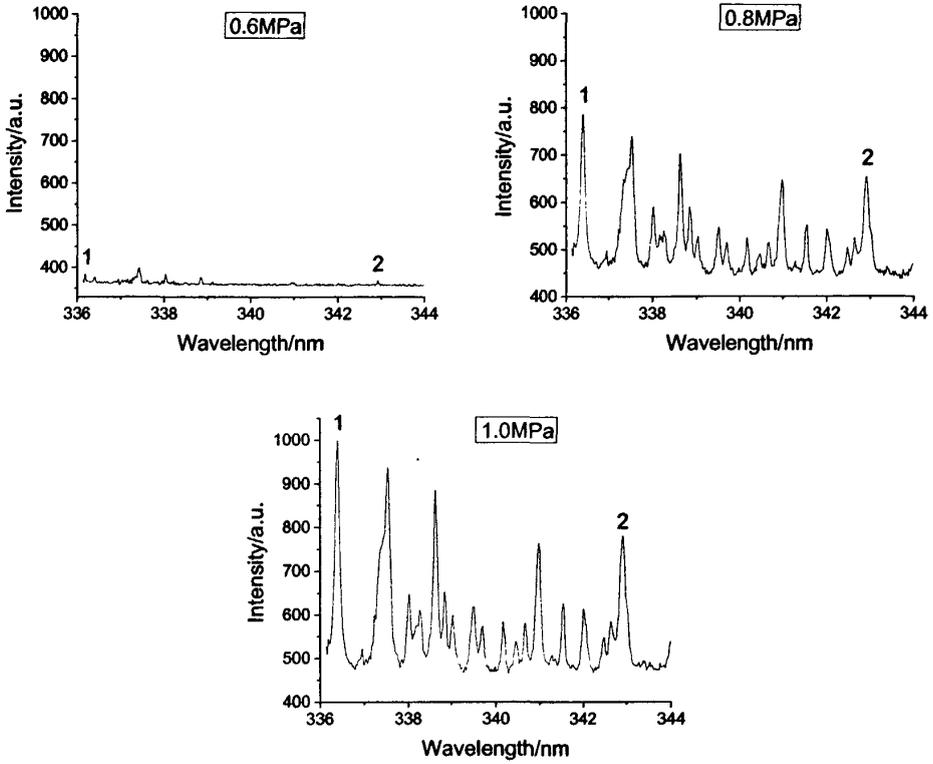
通过观察表中数据了解到，样品表面性质对等离子体发射光谱强度及其信背比都产生了不同程度的影响，而产生此结果的内在机制还需要做进一步的深入研究来分析探讨。

5.4 环境气压对激光诱导等离子体辐射的影响

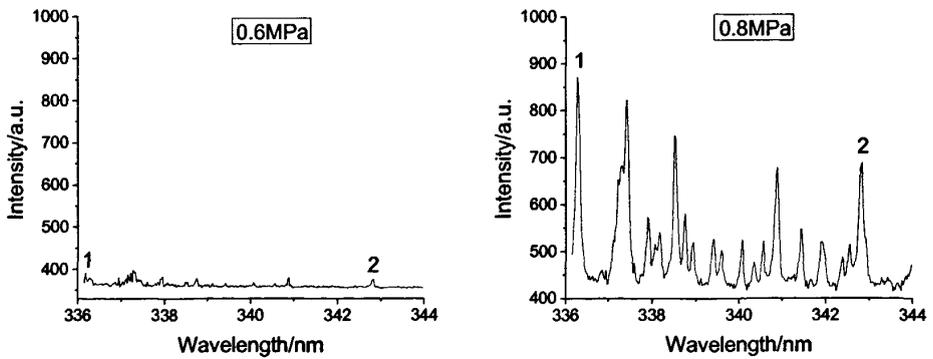
环境气氛对等离子体辐射的影响主要表现为气体压强和气体种类的影响。为了研究环境气压对激光诱导土壤等离子体辐射的影响，在激光器输出功率密度为 $3 \times 10^7 \text{W/cm}^2$ ，光谱仪入射狭缝为 $80 \mu\text{m}$ 的实验条件下，采集了样品室内环境气压在 0.5MPa、0.6MPa、0.7MPa、0.8MPa、0.9MPa 和 1.0MPa 等不同气体压强下激光诱导等离子体发射光谱。如图 5-4 给出了分别在氩气、氮气和二氧化碳气体环境中，激光诱导土壤等离子体在不

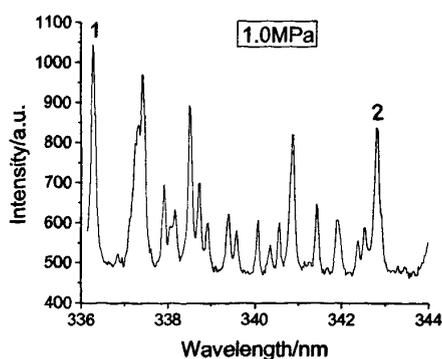
同气体压强 (0.6MPa、0.8MPa 和 1.0MPa) 下的部分发射光谱图。

氩气环境中



氮气环境中





二氧化碳气体环境中

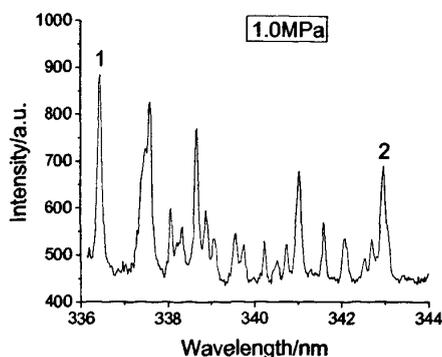
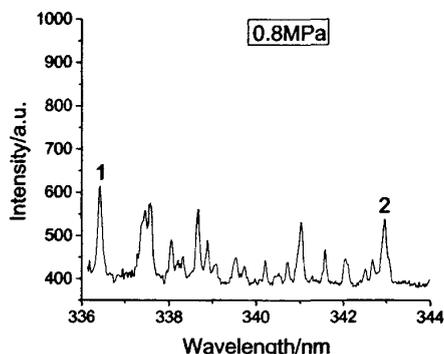
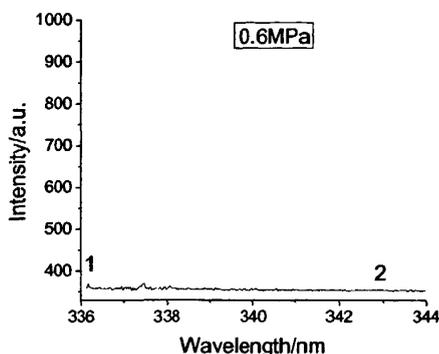


图 5-4 环境气压对激光诱导土壤等离子体辐射的影响

1, Ti II 336.12nm; 2, Fe I 342.71nm

比较图 5-4 中各谱线强度可以看到，在三种不同的缓冲气体中，随着环境气压的升高，激光诱导等离子体辐射都有明显增强。例如，在 0.6MPa 的气体环境中，等离子体发射谱线强度非常微弱，而当样品室内充气气压升高两个大气压达到 0.8MPa 时，谱线

强度有明显增大，这说明环境气压的升高对提高激光等离子体辐射强度是十分有利的。分析认为，环境气体压强升高，对等离子体体积产生了约束效应，提高了等离子体的能量密度，改善了激发条件。

为了更清楚地说明激光诱导土壤等离子体辐射与样品室内环境气压的关系，实验选择测量了土壤等离子体中的中性 Fe 原子和一次电离的 Ti 离子发射谱线强度，取 5 次测量结果扣除背景后的平均值，绘制出了等离子体发射谱线强度与环境气压的关系曲线，如图 5-5 所示。根据测量分析谱线所得的数据结果计算得到光谱信背比，并绘制出了其随环境气压的变化曲线，如图 5-6 所示。

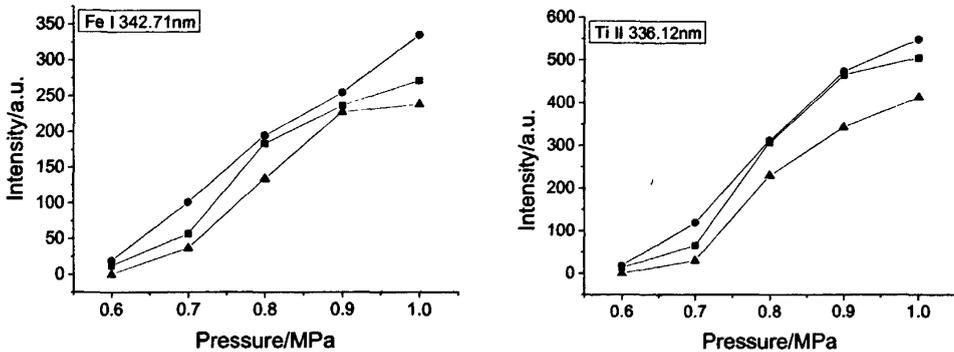


图 5-5 等离子体发射谱线强度随环境气压的变化曲线

—■—: Ar 气环境, —●—: N₂ 气环境, —▲—: CO₂ 气环境

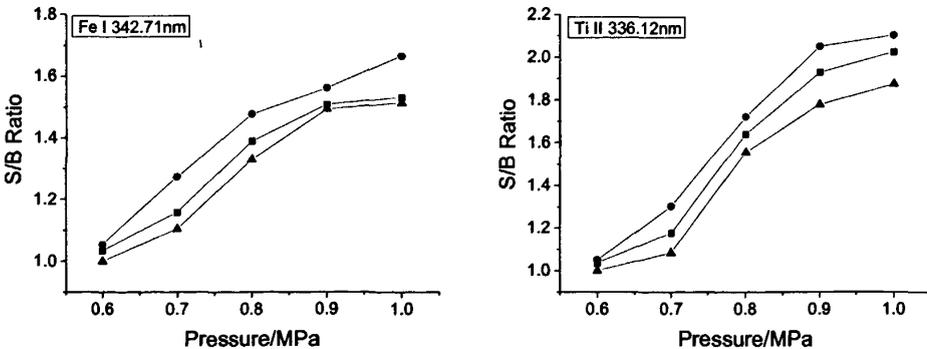


图 5-6 光谱信背比随环境气压的变化曲线

—■—: Ar 气环境, —●—: N₂ 气环境, —▲—: CO₂ 气环境

从图 5-5 和图 5-6 中的变化曲线可以很清楚看出，随着环境气压的升高，激光诱导等离子体辐射不断增强，光谱信背比也在不断增大。这说明光谱质量在增大环境气压的

条件下得到了有效改善。从光谱图 5-4 中可以看到, 增大环境气体压强也使得激光等离子体中背景连续谱的强度有所提高, 但是连续背景强度的增幅要远远小于中性原子或离子的特征光谱的增加幅度。光谱信背比的提高, 对于等离子体辐射中弱信号检测和测量精度的提高是十分有益的。

另外, 从以上分析结果可以看到, 不同的环境气体种类对激光诱导土壤等离子体辐射产生的影响也不同。等离子体发射谱线强度和光谱信背比在氮气环境中较高, 而在氩气环境中次之, 在二氧化碳气体中最小, 这与在第 3 章中等离子体辐射空间分布在不同种类环境气体中得到的分析结果是一致的。

本章小结

本章通过实验研究了不同制备条件下的土壤靶样品对激光诱导等离子体辐射的影响。结果表明, 随着制备样品所施加压强的提高, 等离子体辐射强度和光谱信背比都有不同程度的提高; 样品表面性质对激光诱导等离子体辐射具有重要影响, 表面粒度越均匀越细腻, 等离子体辐射增强效果越明显。同时, 实验研究了氩气、氮气和二氧化碳气等三种环境气体在不同气体压强下对等离子体辐射的影响, 结果显示, 等离子体发射光谱强度随着环境气压的升高都有明显的增强趋势, 光谱信背比也不断提高, 而且在氮气环境中对等离子体辐射的影响较为明显。

第 6 章 激光诱导等离子体光谱法在定量分析中的应用

激光诱导等离子体光谱学方法在对物质成分进行定性和定量分析应用方面^[53-67]具有很大的发展潜力, 该分析方法的精确度和准确度一直是很多研究学者比较关注的问题。本实验以国家标准土壤样品作为分析试样, 评价了激光诱导等离子体光谱法定量分析土壤成分的性能。

6.1 实验

6.1.1 实验仪器与工作条件

实验装置如图 3-1 所示。本实验中采用的激光器输出功率密度约 $3 \times 10^7 \text{W/cm}^2$; 分别向样品室内充入高纯氩气、氮气和二氧化碳气为缓冲气体, 气体压强为 0.9MPa; WDS-8 组合光谱仪的入射狭缝宽度为 $60 \mu\text{m}$, 光谱采集波长范围在 380~430nm, 中心波长为 405nm。

6.1.2 实验样品制备

分别在国家标准土壤粉末样品 GBW-07402、GBW-07410 中加入一定质量光谱纯的 MnO_2 , 使样品 GBW-07402*、GBW-07410* 中元素 Mn 含量分别为 5% 和 3%。将掺杂后的粉末样品置于玛瑙钵中分别研磨 3 个小时, 以保证分析试样的均匀性。另选用元素 Mn 含量不同的国家标准土壤粉末 GBW-07401、GBW-07402 和 GBW-07411 作为标样, 与前边配制的两个组成标准系列, 其中以 GBW-07411 作为待测样品。

在土壤粉末样品中滴加少量饱和蔗糖水溶液, 以增加样品的粘度, 搅拌均匀后放入 HGY-15 型压片机中, 在 20MPa 压强下维持 10 分钟, 压制成圆形片状样品, 然后把样品放入电热鼓风干燥箱中烘干后备用。

6.2 光谱数据采集和分析

实验中以 Ar、 N_2 和 CO_2 气作为样品室内环境气体, 利用光电检测系统对激光诱导土壤等离子体发射光谱进行采集。在三种不同环境气氛中, 采集到的待测样品

(GBW-07411) 的等离子体发射光谱如图 6-1 所示。可见, 元素 Mn I 405.55nm 谱线基本上是一条无自吸收、无干扰的分析线, 能够用于光谱定量分析。

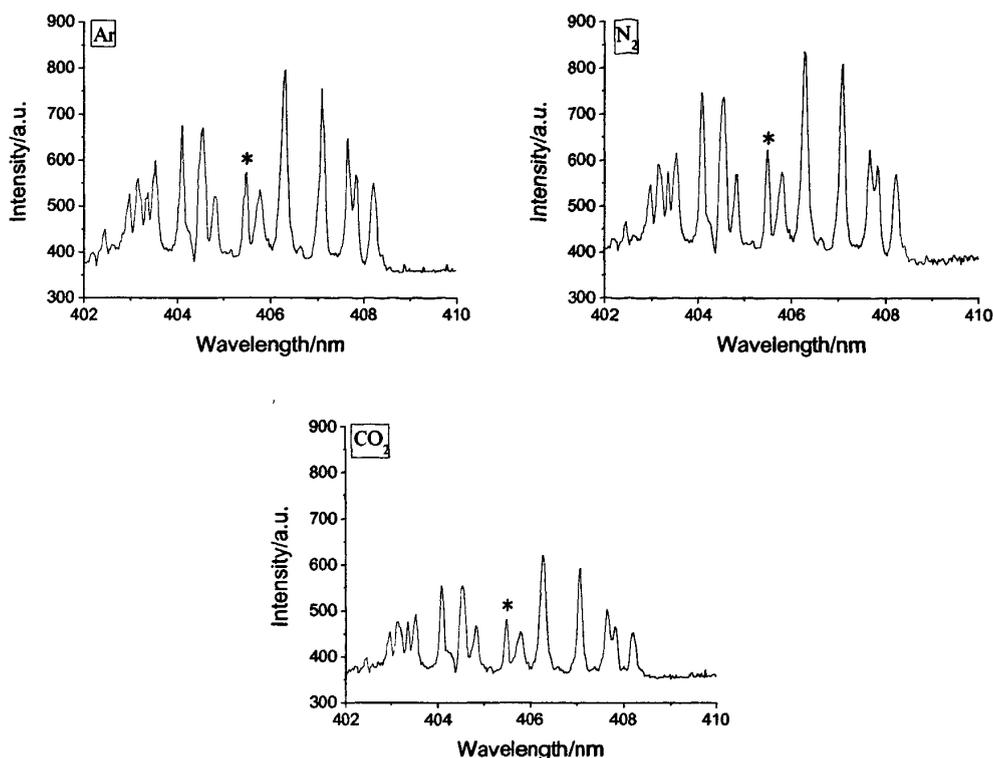
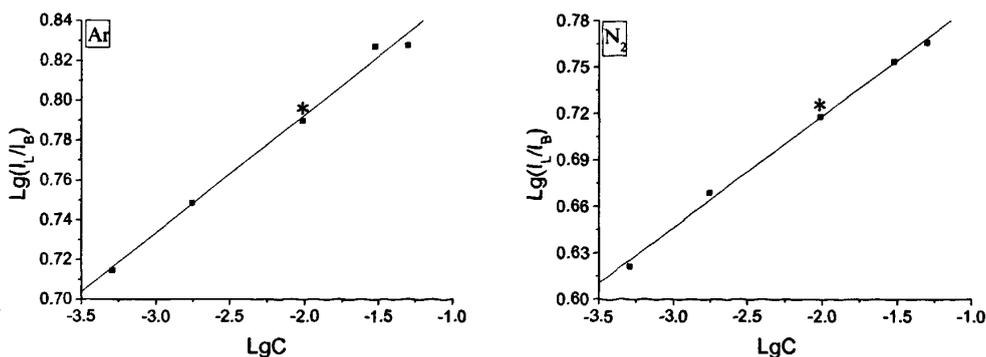


图 6-1 不同环境气氛中等离子体发射光谱 (*Mn I 405.55nm)

为了减小实验误差，对每个样品进行 3 次测量，计算分析谱线强度和背景强度（作为内标）之比并取平均值。根据测量数据绘制出 $\text{Lg}(I_L/I_B) \sim \text{Lg}C$ 校正曲线，如图 6-2 所示。测量样品 GBW-07411 中元素 Mn 的光谱数据，依据校正曲线求出元素含量。按照这种分析方法，分别在三种不同环境气体条件下，平行测量 5 次，数据结果列入表 6-1、表 6-2、表 6-3。



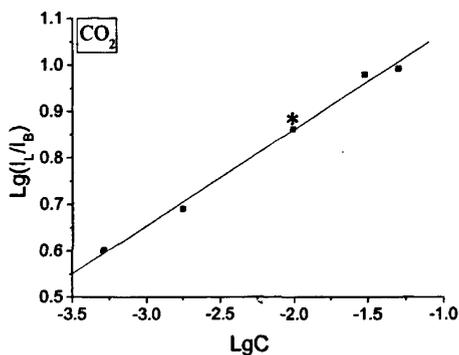


图 6-2 元素 Mn 的 $Lg(I_1/I_2)$ - LgC 校正曲线(*待测样品)

表 6-1 在 Ar 气环境中测量结果

分析样品	Mn 含量 C_0 (%)	LgC_0	$Lg(I_1/I_2)$				
			1	2	3	4	5
1 GBW-07402	0.051	-3.2924	0.7098	0.7119	0.7293	0.7146	0.7062
2 GBW-07401	0.176	-2.7545	0.7542	0.7543	0.7540	0.7485	0.7577
3 GBW-07410*	3.000	-1.5229	0.8260	0.8275	0.8273	0.8273	0.8273
4 GBW-07402*	5.000	-1.3010	0.8276	0.8285	0.8281	0.8278	0.8278
5 GBW-07411 (待测)	0.970	-2.0132	0.7950	0.7954	0.7960	0.7898	0.7910

表 6-2 在 N_2 气环境中测量结果

分析样品	Mn 含量 C_0 (%)	LgC_0	$Lg(I_1/I_2)$				
			1	2	3	4	5
1 GBW-07402	0.051	-3.2924	0.5891	0.6046	0.5987	0.6021	0.6216
2 GBW-07401	0.176	-2.7545	0.6484	0.6588	0.6658	0.6655	0.6690
3 GBW-07410*	3.000	-1.5229	0.7511	0.7529	0.7528	0.7518	0.7537
4 GBW-07402*	5.000	-1.3010	0.7609	0.7617	0.7627	0.7632	0.7662
5 GBW-07411 (待测)	0.970	-2.0132	0.7116	0.7121	0.7138	0.7158	0.7182

表 6-3 在 CO₂ 气环境中测量结果

分析样品	Mn 含量 C ₀ (%)	LgC ₀	Lg (I _L /I _B)				
			1	2	3	4	5
1 GBW-07402	0.051	-3.2924	0.6198	0.6323	0.6021	0.6020	0.6186
2 GBW-07401	0.176	-2.7545	0.6880	0.6939	0.6939	0.6909	0.6880
3 GBW-07410*	3.000	-1.5229	0.9825	0.9818	0.9813	0.9813	0.9820
4 GBW-07402*	5.000	-1.3010	0.9898	0.9931	0.9931	0.9936	0.9934
5 GBW-07411 (待测)	0.970	-2.0132	0.8665	0.8791	0.8516	0.8630	0.8531

根据以上实验测量结果分别作出 Lg(I_L/I_B)~LgC 校正曲线, 计算得到待测样品 (GBW-07411) 中元素 Mn 含量值, 并对定量分析结果的精确度和准确度作出判断, 如表 6-4、表 6-5、表 6-6 所示。

表 6-4 在 Ar 气环境中光谱定量分析结果

标准值 (%)	测量值 (%)	相对误差 (%)	RSD (%)
	1.106	14.021	
	1.081	11.443	
0.970	1.000	3.093	9.095
	0.900	7.216	
	0.927	4.433	
平均值	1.003	3.381	—

表 6-5 在 N₂ 气环境中光谱定量分析结果

标准值 (%)	测量值 (%)	相对误差 (%)	RSD (%)
	1.155	19.072	
	1.015	4.639	
0.970	1.038	7.010	6.428
	1.092	12.577	
	0.997	2.784	
平均值	1.059	9.217	—

表 6-6 在 CO₂ 气环境中光谱定量分析结果

标准值 (%)	测量值 (%)	相对误差 (%)	RSD (%)
	1.034	6.598	
	1.142	17.732	
0.970	0.884	8.866	11.093
	1.010	4.124	
	0.878	9.485	
平均值	0.990	2.021	—

以上光谱定量分析结果表明, 在 Ar、N₂ 和 CO₂ 气三种环境气体中, 对国家标准土壤样品 (GBW-07411) 中元素 Mn 含量测量结果的相对标准偏差 (RSD) 分别为 9.095%、6.428% 和 11.093%, 五次测量结果与标准值的相对误差 (RE) 分别低于 14.022%、19.073% 和 17.733%。结果表明, 谱线强度与元素含量之间有良好的线性关系。

比较表中数据可以看出, 在 N₂ 气环境中测量结果精确度较高, 在 Ar 气环境中测量结果的准确度尚可, 而利用 CO₂ 气作为环境气体时所得结果的精确度和准确度都较差。分析认为, 谱线强度和谱线质量是使得 RSD 和 RE 波动的重要因素之一。例如, 在 N₂ 气环境中, 等离子体发射谱线强度较强, Ar 气环境中次之, CO₂ 气体环境中最弱, 这从图 6-1 所示的不同环境气氛中等离子体发射谱线强度可以看到。因此提高等离子体

辐射强度和谱线质量有利于提高测量结果精确度和准确度。

另外,本实验是以分析谱线附近的背景强度作为内标来测量元素 Mn 的含量的,从消除光源波动对分析结果影响的角度考虑,不如选择一条合适的元素谱线为内标线,而且分析谱线 Mn I 405.55nm 附近存在 Mn I 405.89nm 谱线的轻微干扰,这都对于依据 $Lg(I_L/I_B) \sim LgC$ 校准曲线测得结果的 RSD 和 RE 产生一定的不利影响。如果在保证能采集到元素 Mn 含量较低样品的等离子体发射谱线的前提下,适当减小光谱仪入射狭缝宽度,提高光谱分辨率,则有利于提高测量结果的精确度和准确度。

本章小结

以国家标准土壤样品系列作为靶样品,利用校准曲线法对样品中的元素 Mn 进行了定量分析。在 Ar、N₂ 和 CO₂ 气三种环境气体中,五次测量结果的相对标准偏差分别为 9.095%、6.428% 和 11.093%,测定元素含量的相对误差分别在 3.093%~14.021%、2.784%~19.072% 和 4.124%~17.732% 范围内。可以看出,选择不同的环境气氛对提高光谱分析精度有明显影响。

第 7 章 结论与展望

激光诱导等离子体光谱法 (LIPS) 或称为激光诱导击穿光谱法 (LIBS), 在分析科学领域有着广阔的应用前景。研究激光诱导等离子体的辐射特性和相关参数, 对拓宽 LIPS 的应用领域有着重要的意义。

本文以国家标准土壤作为烧蚀样品, 采用高能量钕玻璃激光器激发产生等离子体, 研究了不同环境气体以及激光诱导熔穴、样品制备条件等对激光诱导等离子体辐射特性的影响, 并结合实验结果对等离子体辐射增强的机理进行了阐述。得出结论如下:

在不同种类的高压 (0.9MPa) 环境气氛中, 研究了激光诱导土壤等离子体的辐射强度、电子温度和电子密度的空间分布特征。实验结果表明, 在 Ar、N₂ 和 CO₂ 三种环境气体中等离子体辐射强度在轴向距离样品表面约 $z=1.5\text{mm}$ 位置区域最大, 电子温度和电子密度随着距离样品表面高度的增加而降低; 等离子体中心轴线区域的电子温度和电子密度最高, 并沿等离子体的径向单调递减。尤其值得注意的是, 环境气体种类对激光诱导等离子体能量密度的影响不同, 说明在等离子体时空演化过程中, 环境气体与等离子体之间进行着复杂的相互作用, 气体压强和气体种类对等离子体的膨胀具有不同程度的约束作用。

采用单脉冲激光重复作用于土壤样品表面同一位置, 对序列激光脉冲作用下形成的等离子体发射光谱进行采集。实验结果显示: 在熔穴孔径的约束作用下, 激光诱导土壤等离子体辐射谱线强度和光谱信背比都随着作用脉冲个数的增加有不同幅度的提高。通过对等离子体形状、激光诱导熔穴形貌以及激光烧蚀样品质量的研究, 初步探究了激光诱导熔穴对等离子体辐射增强的内在机理。实验研究了不同环境气氛对等离子体辐射强度的影响, 通过采集的光谱数据发现, 不同种类的环境气体对序列单脉冲激光作用形成的等离子体辐射强度和光谱信背比有显著的影响。因此, 若要提高等离子体辐射强度和谱线质量, 选择合适的缓冲气体是需要考虑的重要因素。

研究了不同制备条件下下的土壤靶样品对激光诱导等离子体辐射的影响。实验表明, 随着制备样品所施加压强的提高, 激光诱导等离子体发射光谱强度和信背比都有不同程度的提高。样品表面性质对激光诱导等离子体辐射也具有重要影响, 表面粒度越均匀越细腻, 等离子体辐射增强效果越明显。同时, 实验研究了氩气、氮气和二氧化碳气

等三种环境气体在不同气体压强下对等离子体辐射的影响,结果显示,等离子体发射光谱强度随着环境气压的升高都有明显的增强趋势,光谱信背比也不断提高,而且在氮气环境中对等离子体辐射的影响较为明显。

作为方法应用,以国家标准土壤系列为样品,利用校准曲线法对待测样品中的元素 Mn 进行定量分析。在 Ar、N₂ 和 CO₂ 气三种环境气体中,五次测量结果的相对标准偏差 (RSD) 分别为 9.095%、6.428% 和 11.093%,测定元素含量的相对误差 (RE) 分别在 3.093%~14.021%、2.784%~19.072% 和 4.124%~17.732% 范围内。结果表明,谱线强度与元素含量之间有良好的线性关系。

本工作的创新点主要表现在:首次提出了不同环境气氛(气体种类和压强)对激光诱导土壤等离子体辐射特性的影响。分别以 Ar、N₂ 和 CO₂ 气作为样品室内的缓冲气体,在高气压环境下比较了激光诱导土壤等离子体辐射的不同特征。实验表明,环境气氛对激光诱导等离子体辐射有重要影响。

实验研究表明,提高激光诱导等离子体发射光谱强度和谱线质量,改善等离子体辐射特性,对于提高光谱分析的精确度和准确度,降低元素分析检出限至关重要。在今后的工作中,应从更广泛的范围内选择合适的环境气体,改进样品制备条件,来进一步增强激光等离子体辐射。另外,在样品表面预制小孔对激光诱导等离子体进行有效约束,也可以提高其辐射强度。在这些方面尚需要进行探索试验,以完善实验条件和实验手段,达到检测试样中低含量元素的目的。

参考文献

- [1] 陈东, 刘文清, 李宏斌等. 环境气体中激光诱导 Fe 等离子体发射光谱的时间演化特性[J], 中国激光, 2005, 32(10): 1353—1356.
- [2] 宋一中, 李亮, 张延惠. 气压对激光诱导 Al 等离子体特征的影响[J], 原子与分子物理学报, 2000, 17(2): 221—227.
- [3] 李尊营. 气压对激光烧蚀 Al 靶诱导保护气电离的影响[J], 激光与红外, 2003, 33(2): 106—108.
- [4] 唐晓闫, 李春燕, 朱光来等. 激光诱导 Al 等离子体中电子密度和温度的实验研究[J], 中国激光, 2004, 31(6): 687—692.
- [5] 史金超, 陈金忠, 刘云山. 高压 Ar 对激光诱导 Al 等离子体辐射特性的影响[J], 应用激光, 2005, 12(6): 401—404.
- [6] Grant K J and Paul G L. Electron Temperature and Density Profiles of Excimer Laser-Induced Plasmas[J], Appl. Spectrosc., 1990, 44(8): 1349—1354.
- [7] Kuzuya M, Matsumoto H, Takechi H, et al. Effect of Laser Energy and Atmosphere on the Emission Characteristics of Laser-Induced Plasmas[J], Appl. Spectrosc., 1993, 47(10): 1659—1664.
- [8] Naeem T M, Matsuta H, Wagatsuma K, et al. Effect of Plasma Gas for Spectrometric Analysis of Tin and Zinc Using Low-Pressure Laser-Induced Plasma[J], Spectrochimica., Acta Part B, 2003, 58(5): 891—899.
- [9] Glumac N. Aluminum Nitride Emission from a Laser-Induced Plasma in a Dispersed Aerosol[J], Appl. Phys., 2005, 98(5): 053301—053306.
- [10] Abdulmadjid S N, Suliyanti M M, Kurniawan K H, et al. An Improved Approach for Hydrogen Analysis in Metal Samples Using Single Laser-Induced Gas Plasma and Target Plasma at Helium Atmospheric Pressure[J], Appl. Phys., 2006, 82(1): 161—166.
- [11] Snyder M L, Scaffidi J, Angel S M, Michel A P M and Chave A D. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of High-Pressure Bulk Aqueous Solutions[J], Appl. Spectrosc., 2006, 60(7): 786—790.
- [12] Pu X Y and Cheung N H. ArF Laser Induced Plasma Spectroscopy of Lead Ions in Aqueous Solutions: Plume Reheating with a Second Nd:YAG Laser Pulse[J], Appl. Spectrosc., 2003, 57(5): 588—590.

- [13] Albert O, Roger S, Glinec Y, et al. Time Resolved Spectroscopy Measurements of Titanium Plasma Induced by Nanosecond and Femtosecond Laser[J], *Appl. Phys.*, 2003, 76(3): 319—323.
- [14] Scaffidi J, Pearman W, Carter J C, et al. Observations in Collinear Femtosecond–Nanosecond Dual-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[J], *Appl. Spectrosc.*, 2006, 60(1): 65—71.
- [15] 《发射光谱分析》编写组. 发射光谱分析, 冶金工业出版社, 1977年.
- [16] 中井贞雄(日). 激光工程 原理与应用[M], 科学出版社, 2005年.
- [17] 奥切洛(Auciello, Orlando) (美), 弗拉姆(Flamm, Daniel L.) (美) 编著, 郑少白等译. 等离子体—材料相互作用 等离子体诊断 第一卷 放电参量和化学[M], 电子工业出版社, 1994年.
- [18] 马腾才. 等离子体物理原理[M], 中国科学技术大学出版社, 1988年.
- [19] 徐家鸾, 金尚亮编著. 等离子体物理学[M], 原子能出版社, 1981年.
- [20] B·格罗斯等编著. 等离子体技术[M], 科学出版社, 1980年.
- [21] 徐金瑞, 田笠卿编著. ICP 发射光谱分析[M], 南京大学出版社, 1991年.
- [22] 陈新坤编著. 电感耦合等离子体光谱法原理和应用[M], 南开大学出版社, 1987年.
- [23] Fledderman C B, Beberman J H and Verdeyen J T. Measurement of the Electron Density and the Attachment Rate Coefficient in Silane/Helium Discharges[J], *Appl. Phys.*, 1985, 58(3): 1344—1349.
- [24] G·贝克菲(George Bekefi) (美) 等著, 庄国良, 褚成译. 激光等离子体原理[M], 上海科学技术出版社, 1981年.
- [25] 邱德仁编著. 原子光谱分析[M], 上海复旦大学出版社, 2002年.
- [26] Geohagan D B and Mashburn D N. Characterization of Ground-State Neutral and Ion Transport During Laser Ablation of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ Using Transient Optical Absorption Spectroscopy[J], *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 55(22): 2345—2347.
- [27] Sappey A D and Gamble T K. Planar Laser-Induced Fluorescence Imaging of Cu atom and Cu₂ in a Condensing Laser-Ablated Copper Plasma Plume[J], *Appl. Phys.*, 1992, 72(11): 5095—5107.
- [28] Multari R A, Foster L E, Cremers D A, et al. Effect of Sampling Geometry on Elemental Emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[J], *Appl. Spectrosc.*, 1996, 50(12): 1483—1499.
- [29] Castle B C, Visser K, Smith B W, et al. Spatial and Temporal Dependence of Lead Emission in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[J], *Appl. Spectrosc.*, 1997, 51(7): 1017—1024.
- [30] Bette H, Noll R, Müller G, et al. High-Speed Scanning Laser-Induced Breakdown Spectroscopy at

- 1000Hz with Single Pulse Evaluation for the Detection of Inclusions in Steel[J], *Laser Applications.*, 2005, 17(3): 183—190.
- [31] 黄庆举, 方尔梯. 脉冲 Nd:YAG 激光烧蚀 Al 产生等离子体特征辐射的机理研究[J], *原子与分子物理学报*, 2000, 17(1): 63—66.
- [32] Aguilera J A, Aragón C and Bengoechea, Spatial Characterization of Laser-Induced Plasmas by Deconvolution of Spatially Resolved Spectra[J], *Applied Optics.*, 2003, 42(30): 5938—5946.
- [33] Aragón C, Peñalba F, Aguilera J A. Spatial Characterization of Laser-Induced Plasmas: Distributions of Neutral Atom and Ion Densities[J], *Appl. Phys.*, 2004, 79(4-6): 1145—1148.
- [34] Gornushkin I B, Omenetto N, Smith B W and Winefordner J D. Determination of the Maximum Temperature at the Center of an Optical Thick Laser-Induced Plasma Using Self-Reversed Lines[J], *Appl. Spectrosc.*, 2004, 58(9): 1023—1031.
- [35] 苏茂根, 陈冠英, 张树东等. 激光诱导 Cu 等离子体光谱的空间特性研究[J], *应用激光*, 2004, 24(6): 409—412.
- [36] Furusawa H, Sakka T and Ogata Y H. Characterization of Ablated Species in Laser-Induced Plasma Plume[J], *Appl. Phys.*, 2004, 96(2): 975—982.
- [37] Dagmar Babánková, Svatopluk Civiš, Libor Juha. Chemical Consequences of Laser-Induced Breakdown in Molecular Gases[J], *Progress in Quantum Electronics*, 2006, 30(2-3): 75—88.
- [38] Atomic Spectra Database, available at <http://www.pa.uky.edu/~peter/atomic/index.html>.
- [39] Mao Xianglei L, Shannon M A, Fernandez A J, et al. Temperature and Emission Spatial Profiles of Laser-Induced Plasmas during Ablation Using Time-Integrated Emission Spectroscopy[J], *Appl. Spectrosc.*, 1995, 49(7): 1054—1062.
- [40] Griem H R. Calculated Stark-Broadening Parameters for Isolated Visible Lines of Neutral and Singly Ionized Atoms (Helium through Calcium and Neutral Cesium), U.S. Naval Res. Lab. Rept., NRL-6084.
- [41] Cabalín L M, Romero D, García C C, et al. Time-Resolved Laser-Induced Plasma Spectrometry for Determination of Minor Elements in Steelmaking Process Samples[J], *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, 372(2): 352—359.
- [42] 李澜, 陈冠英, 张树东等. 激光能量对激光诱导 Cu 等离子体特征辐射强度、电子温度的影响[J],

- 原子与分子物理学报, 2003, 20(3): 343—346.
- [43] Iida Y. Atomic Emission Characteristics of Laser-Induced Plasmas in an Argon Atmosphere at Reduced Pressure[J], *Appl. Spectrosc.*, 1989, 43(2): 229—234.
- [44] Owens M and Majidi V. Effects of High-Pressure Buffer Gases on Emission from Laser-Induced Plasmas[J], *Appl. Spectrosc.*, 1991, 45(9): 1463—1467.
- [45] 张延惠, 宋一中. 气压对激光诱导等离子体辐射特征的影响[J], *量子电子学报*, 1999, 16(3): 237—242.
- [46] 郑贤锋, 唐晓闫, 凤尔银等. 缓冲气体对激光等离子体光谱特性影响的实验研究[J], *原子与分子物理学报*, 2002, 19(3): 267—271.
- [47] 史金超, 陈金忠, 魏艳红等. 高压 Ar 气对激光诱导土壤等离子体辐射的增强效应[J], *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(5): 798—801.
- [48] Nakamura K, Wakayama A and Yukimura K. Effects of Reactive Gas Addition on Ionization of Metal Atoms in Droplet-Free Metal Ion Sources[J], *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(15): 6655—6659.
- [49] 陈金忠, 李宏彦, 魏艳红等. 碳涂层对激光诱导金属等离子体辐射强度的影响[J], *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(2): 218—220.
- [50] 陈文, 陆继东, 余亮英等. 煤质特性对激光等离子体的影响[J], *应用光学*, 2006, 27(3): 216—219.
- [51] Ducharme R, Kapadia P D and Dowden J M. The Collapse of the Keyhole in the Laser Welding of Materials[A], *Proc ICALEO'93[C]*, Orlando: LIA, 1994, 77: 177—183.
- [52] Dowden J M, Kapadia P D and Postacioglu N. An Analysis of the Laser-Plasma Interaction in Laser Keyhole Welding[J], *Appl. Phys.*, 1989, 22(6): 741—749.
- [53] Buckley S G, Johnsen H A, Hencken K R, Hahn D W. Implementation of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy as a Continuous Emission Monitor for Toxic Metals, *Waste Management*, 2000, 20(55): 455—462.
- [54] Carranza J E, Fisher B T, Yoder G D and Hahn D W. On-Line Analysis of Ambient Air Aerosols Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[J], *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, 56(6): 851—864.

- [55] Panne U, Neuhauser R E, Theisen M, et al. Analysis of Heavy Metal Aerosols on Filters by Laser Induced Plasma Spectroscopy[J], *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, 56(6): 839—850.
- [56] Hybl J D, Lithgow G A and Buckley S G. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection and Classification of Biological Aerosols[J], *Appl. Spectrosc.*, 2003, 57(10): 1207—1215.
- [57] Sturm V, Noll R. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Gas Mixtures of Air, CO₂, N₂ and C₃H₈ for Simultaneous C, H, O and N Measurement[J], *Appl. Opt.*, 2003, 42(30): 6221—6225.
- [58] Bustamante M F, Rinaldi C A and Ferrero J C. Laser Induced Breakdown Spectroscopy Characterization of Ca in a Soil Depth Profile[J], *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, 57(2): 303—309.
- [59] Capitelli F, Colao F, Provenzano M R, et al. Determination of Heavy Metals in Soils by Laser Induced Breakdown Spectroscopy[J], *Geoderma.*, 2002, 106(1-2): 45—62.
- [60] Lopez A J, Luque M D and De Castro. Chemometric Approach to Laser-Induced Breakdown Analysis of Gold Alloys[J], *Appl. Spectrosc.*, 2003, 57(3): 349—352.
- [61] Rosenwasser S, Asimellis G, Bromley B, et al. Development of a Method for Automated Quantitative Analysis of Ores Using LIBS[J], *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, 56(6): 707—714.
- [62] Harris R D, Cremers D A, Ebinger M H, et al. Determination of Nitrogen in Sand Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy[J], *Appl. Spectrosc.*, 2004, 58(7): 770—775.
- [63] Wallis F J, Chadwick B L and Morrison R J. Analysis of Lignite Using laser-Induced Breakdown Spectroscopy[J], *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54(8): 1231—1235.
- [64] Kossakovski D and Beauchamp J L. Topographical and Chemical Microanalysis of Surfaces with a Scanning Probe Microscope and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[J], *Anal. Chem.*, 2000, 72(19): 4731—4737.
- [65] Anglos D. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Art and Archaeology[J], *Appl. Spectrosc.*, 2001, 55(6): 186—205.
- [66] Yoon Y, Kim T, Yang M, et al. Quantitative Analysis of Pottery Glaze by Laser Induced Breakdown Spectroscopy[J], *Microchem.*, 2001, 68(2): 251—256.
- [67] Kalaitzaki P M, Anglos D, Kilikoglou V, et al. Compositional Characterization of Encrustation on Marble with Laser Induced Breakdown Spectroscopy[J], *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, 56(6): 887—903.

攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] 张晓萍, 陈金忠, 哈静, 郭庆林, 怀素芳, 魏艳红. 高能量激光诱导土壤等离子体辐射的空间分布特征, 应用激光, 2007, 27(5):408—412.
- [2] 张晓萍, 陈金忠, 郭庆林, 怀素芳, 魏艳红. 激光等离子体光谱分析技术的发展现状, 光谱学与光谱分析, 2008, 28(3):656—662.
- [3] 陈金忠, 张晓萍, 郭庆林, 苏红新, 李光. 激光诱导熔穴对等离子体辐射增强效应的研究, 光谱学与光谱分析 (已被录用).
- [4] 陈金忠; 史金超, 张晓萍. 激光等离子体光谱法定量分析土壤中元素 Fe 和 Ti, 应用激光, 2007, 27(1):33—36.

致 谢

本论文是在导师陈金忠教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。导师渊博的专业知识，严谨的治学态度，敏锐的洞察力，精益求精的工作作风，诲人不倦的高尚师德，朴实无华、平易近人的人格魅力对我产生了深远的影响，将使我受益终身。陈教授的关心和教导，不仅让我掌握了基本的科学研究方法，还令我学会了很多待人接物为人处世的道理。陈教授对年轻一代的谆谆教诲和殷切期望，使我深受感动。本论文从选题到最终的完成，每一步都是在陈教授的精心指导下完成的，里面倾注了导师大量的心血。在此，谨向陈教授致以最真挚和崇高的敬意和最衷心的感谢！

在研究工作期间，本人还得到了郭庆林、怀素芳、魏艳红、李旭和王春生等几位老师的无私帮助和大力支持，在此对他们表示诚挚的谢意。另外，感谢张雷同学、冯强师弟、张琳晶和郭园园师妹以及已经毕业的史金超、周永利、周玉龙师哥等人在各方面给予本人的帮助。

在论文完成之际，向多年来始终如一地关心和支持我的父母、兄妹和亲朋好友致以最真心的感谢！

回首在河北大学三年的学习生活，收获很多，感触也很多。感谢学校的培养，“实事求是，笃学诚行”的校训将激励我一生去践行。

感谢对论文进行评审，提出宝贵意见的各位专家！