

基于中阶梯光栅光谱仪的激光诱导等离子体分析系统研究

张锐^{1,2}, 朱继伟¹, 刘建利^{1,2}, 崔继承¹, 李晓天¹, 巴音贺希格¹

1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 为了满足激光诱导等离子体分析系统(LIPS)对分光系统的分辨率, 光谱范围, 体积等多方面要求。本文研制了一台中阶梯光栅光谱仪, 该光谱仪能同时获得所有谱段范围内的光谱信息, 令 LIPS 系统可实现快速在线实时分析。并且, 该光谱仪采用可调节延迟时间的 ICCD 作为后端探测器, 令整个系统可根据实际实验情况选择最优延迟时间接收光谱, 提高了整个系统的信噪比。最后, 搭建了一套激光诱导等离子体分析系统, 对研制的中阶梯光栅光谱仪在系统中的可用性进行验证。通过对合金样品测试, 整个系统的分辨率达 0.02 nm, 光谱范围覆盖 190~600 nm。并且研制的 LIPS 系统光谱重复性较好, 特征元素波长提取误差不超过 0.01 nm, 可较准确的对样品成分进行分析。

关键词 分辨率; 中阶梯光栅; 中阶梯光栅光谱仪; 激光诱导等离子体谱

中图分类号: TH744.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2018)05-1605-05

引言

激光诱导等离子体光谱分析技术(LIPS)也叫做激光诱导击穿光谱分析技术(LIBS)。该技术采用强脉冲激光在样品表面激发出可反映样品组成信息的等离子体光谱^[1-3]。该技术在分析样品前, 无需对样品进行任何复杂的预处理。测试过程中对样品损伤极小并且可对任意形态的物质(固态、气态、液态)进行分析。该技术作为一种光学技术, 可实现对样品的远程测量^[4]。这些优点令该技术被广泛应用于多种领域, 如冶金领域、生物医学领域、环境污染检测等。因此, 近年来 LIPS 技术成为国内外的研究热点^[5-10]。

分光系统与光谱探测系统是激光诱导等离子体光谱分析系统的核心部分。其中, 分光系统的光谱分辨率直接影响整个系统的分辨率, 决定系统元素分析的精细程度。因此, 激光诱导等离子体分析系统对其分光系统的光谱分辨率有较高要求。在以往的研究中, 多采用普通的光栅光谱仪及空间外差光谱仪作为分光系统^[11-15]。但是普通的平像场光栅光谱仪在满足高分辨率要求时, 自身体积也会相应变大, 增加了整个系统使用的不便性。并且由于其后端线阵探测器的限制, 在分辨率提高的同时光谱范围也会减小^[11-12]。空间外差光谱仪虽然可提供超高分辨率, 但是一般无法做到一次探测较宽

波段范围内的所有光谱^[13-15], 极大的限制了 LIPS 系统的发展与应用。

本文研究了一种可满足激光诱导等离子体分析系统对分辨率、光谱范围等多重需求的中阶梯光栅光谱仪。并且, 根据 LIPS 系统激发等离子体的特性, 选择了信噪比较好, 可控制延迟时间的 ICCD 作为后端信号探测器。该探测器对弱信号的响应灵敏度较高, 可辅助紫外较弱的有效光谱接收。并且探测器中的门控功能令系统可在最优延迟时间下接收有效光斑, 提高整个系统对待测样品有效谱线的接收能力。最终, 设计研制了波段范围为 190~600 nm, 分辨率达 0.02 nm 的中阶梯光栅光谱仪。并且, 完成了整台光谱仪器的二维谱图还原以及波长标定。研制的仪器可同时具有高分辨率、宽谱段范围、小体积、全谱瞬态直读等优点。采用研制的光谱仪搭建了 LIPS 系统, 并在最佳延迟时间下对合金样品进行了测试。整个系统可准确的检测出样品中所含特征元素, 特征元素波长提取精度达 0.01 nm。验证了中阶梯光栅光谱仪应用于 LIPS 系统的可行性。

1 系统理论分析

搭建的激光诱导等离子体分析系统(图 1)。

实验采用 Quantel Q-Smart 450 激光器。该激光器可在

收稿日期: 2017-05-24, 修订日期: 2017-10-19

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项项目(2014YQ120351), 国家重大科研装备研制项目(ZDYZ2008-1)和吉林省重大科技攻关项目(09ZDGG005)资助

作者简介: 张锐, 1990 年生, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所博士研究生 e-mail: zhangrui_grating@163.com

给出脉冲激光信号的同时为光谱接收系统输送一个同步触发信号。而输出的脉冲激光经过会聚系统之后入射至待测样品表面激发出等离子体。等离子体通过光纤导入分光系统进入探测系统。其中, 激光能量高于 100 mJ, 焦斑小于 0.5 mm。

图 1 中的中阶梯光栅光谱仪的光路结构如图 2 所示。

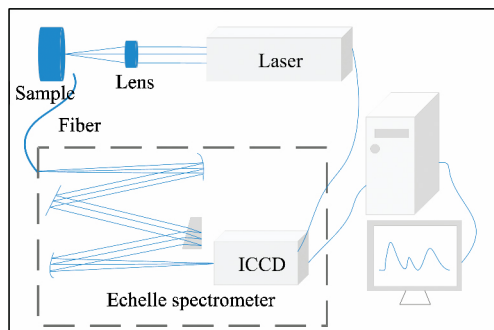


图 1 激光诱导等离子体系统

Fig 1 The laser induced plasma system

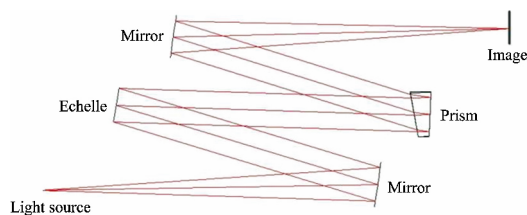


图 2 中阶梯光栅光谱仪光路结构

Fig 2 Structure of the echelle spectrometer used in this study

为了使经过光栅衍射的光谱完全入射至下一个光学元件, 令光线在垂直于光栅色散方向上与光栅法线有一定夹角入射, 即光栅以一定偏置角放置。其光线满足式(1)

$$\frac{m\lambda}{\cos\varphi} = d(\sin\alpha + \sin\beta) \quad (1)$$

其中, m 为衍射级次, λ 为入射光波长, φ 为光栅偏置角, d 为光栅周期, α 为光栅入射角, β 为光栅衍射角。

中阶梯光栅的理论分辨率可由式(2)计算得到。

$$R = mN = \frac{L(\sin\alpha + \sin\beta)\cos\varphi}{\lambda} = \frac{2L\sin\alpha\cos\varphi}{\lambda} \quad (2)$$

其中, R 为中阶梯光栅的理论分辨率, N 为光栅总刻线数, L 为光栅宽度。当系统波长一定时, 光栅的分辨率由光栅宽度及其衍射角决定。因此, 工作在高衍射级次, 大衍射角状态下的中阶梯光栅拥有较高的光谱分辨率。但是经过中阶梯光栅色散后严重的级次重叠限制了其使用。为了消除经过中阶梯光栅之后严重的光谱级次重叠, 在其后端放置一块色散方向与中阶梯光栅色散方向垂直的棱镜。棱镜对于不同波长的光折射率不同。因此, 可将重叠的光谱级次在垂直于光栅色散方向上拉开。经过棱镜的光线满足式(3)

$$\epsilon = \arcsin\{n(\lambda)\sin[2\delta - \sin^{-1}\theta/n(\lambda)]\} \quad (3)$$

其中, ϵ 为棱镜出射角, $n(\lambda)$ 为不同波长对应棱镜折射率, δ 为棱镜顶角, θ 为棱镜入射角。

光线经过二级色散之后形成二维光谱。后端放置二维面阵探测器进行接收。而激光诱导的等离子体在形成初期, 由于复合辐射和韧致辐射会产生很强的连续发射谱, 对最终有效等离子光谱的分析产生较大干扰。因此, 为了最终接收信息的有效性, 提高整个系统的信噪比, 系统接收装置通常要延迟一段时间再接收光谱。不同的实验环境, 不同的实验样品初期产生的连续背景谱时效不同。所以, 选用具有外触发及延时拍摄功能的 ICCD 作为等离子光谱探测系统。以便探索不同实际情况下 LIPS 系统测试样品的最优延迟时间。具体光谱仪参数如表 1 所示。

表 1 中阶梯光栅光谱仪性能参数

Table 1 The parameter of echelle spectrometer

参数	数值
波段范围/nm	190~600
分辨率/nm	0.02@200
系统焦距/nm	261
光栅闪耀角/(°)	46.6
光栅刻线密度/(g·mm ⁻¹)	54.5
棱镜顶角/(°)	12
CCD 单像元尺寸/μm	13
CCD 像元数	1 024×1 024

中阶梯光栅光谱仪通过二维面阵探测器获得的是较为复杂的二维光谱。从该光谱图中, 只能获得相应像面位置上的光强值, 无法获得该位置上所对应的光波长值。所以, 根据光线在各光学元件中的传输特性建立了谱图还原模型, 确定各坐标位置对应波长值。从而辅助将实际所得的二维光谱还原成所需波长关于其光强的一维光谱图。首先, 令光栅在 Y 方向上色散。棱镜在 X 方向上色散。将式(1)微分可计算出光栅的角色散率。

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d\cos\beta\cos\varphi} \quad (4)$$

中阶梯光栅各级次自由光谱区波长范围可表示为式(5)

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{m} \quad (5)$$

结合式(4)与式(5)可计算出各波长对应应在自由光谱区内的色散角。

$$\gamma = \frac{\lambda}{d\cos\beta\cos\varphi} \quad (6)$$

因此, 可计算出各波长对应应在像面上的 Y 坐标。

$$y = f * \tan\gamma \quad (7)$$

其中, f 为系统焦距。同理, 各波长对应应在像面上的 X 坐标可结合式(3)。

$$x = f * \tan\epsilon \quad (8)$$

建立的谱图还原模型如图 3 所示。

其中, 模型图中横纵坐标分别代表像面位置坐标, 竖坐标代表该位置上对应的光波长值。根据该模型图以及实际所得二维谱图可获得有效光斑对应的波长值。

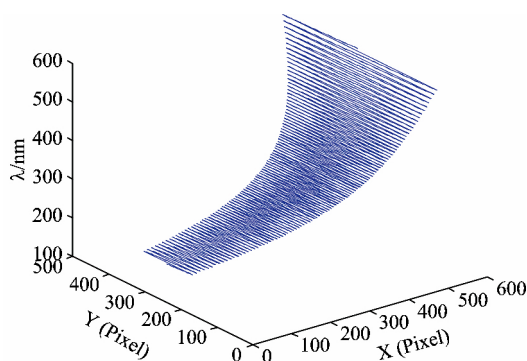


图3 谱图还原模型

Fig 3 Spectral reduction model schematic

2 LIPS 系统实验结果与讨论

研制的中阶梯光栅光谱仪结构如图2所示,用其拍摄汞元素灯可获得二维谱图[图4(a)]。利用上述还原模型结合实际所得的二维谱图,可将实际所得二维谱图准确的还原为一维谱图[图4(b)]。

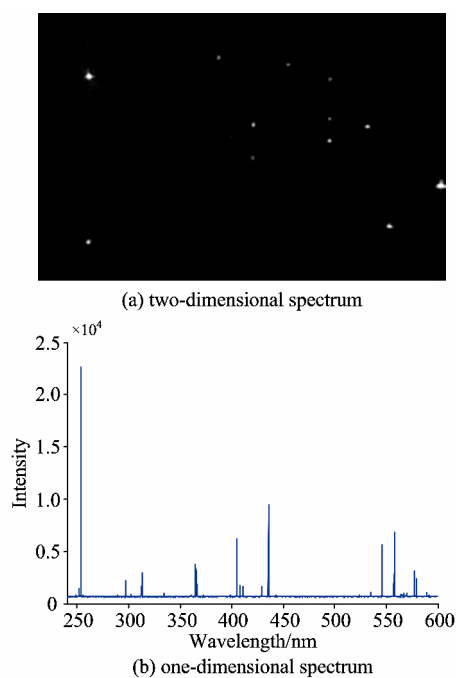


图4 汞灯谱图

Fig 4 Schematic of mercury lamp spectrum

将标定完毕的中阶梯光栅光谱仪放置于激光诱导等离子体系统中。采用该系统对安泰生产的合金样品进行分析。

首先,对其最优延迟时间进行探索。图5为激光激发合金样品时,光谱仪以不同延迟时间接收光谱信息时拍摄到的二维谱图。图中的灰度值对应该位置接收到的光谱强度。当接收延迟时间较短时,谱图中有很明显的连续背景谱。随着延迟时间的增加,背景谱逐渐消去。但是,当延迟时间增加到一定程度,有效的等离子光谱也相应变弱甚至消失。因此,寻找最优的系统接收延迟时间非常重要。本实验中,当

延迟时间为 $0.1 \mu\text{s}$ 时,拍摄谱图有很强烈的背景连续谱。延迟时间为 $0.3 \mu\text{s}$ 时,背景连续谱消失,而有效光斑未消失。图5中红圈标识的有效光斑当延迟时间增加至 $0.4 \mu\text{s}$ 时,光斑变弱甚至消失。因此,选择 $0.3 \mu\text{s}$ 作为测试该样品的延迟时间。

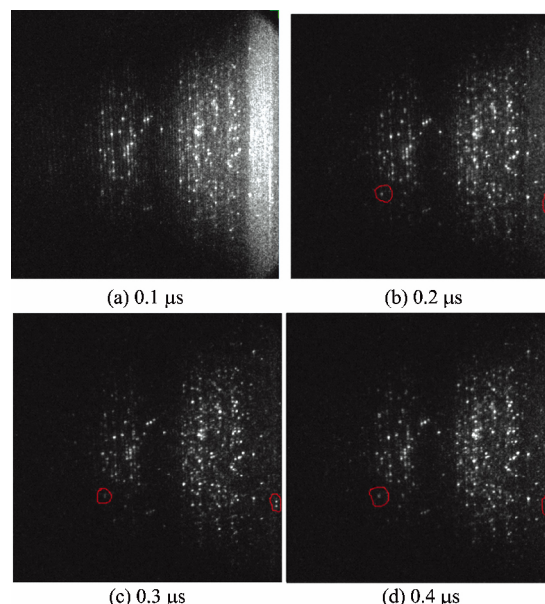


图5 不同延迟时间获得二维谱图

Fig 5 The spectrogram with different delay time

设置光谱仪在激光器输出脉冲激光 $0.3 \mu\text{s}$ 后开始采集光谱。多次采集激光激发合金样品所得的整个光谱范围内的等离子光谱如图6所示。将多次测量的数据进行对比分析,获得的谱图重复性较好,可较稳定反映样品中特征元素的信息。

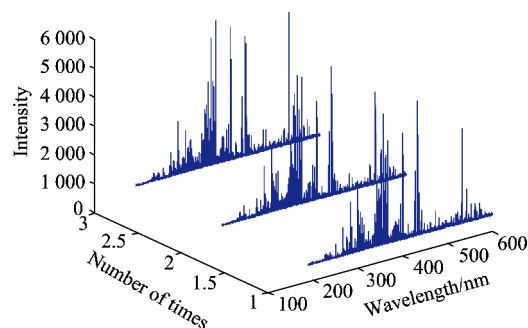


图6 LIPS 系统多次测量样品光谱图

Fig 6 The spectrogram with multiple measurements

将 LIPS 系统所测光谱图进行局部放大,可清晰的识别出样品待测元素的特征光谱(图7)。

谱图中可识别出 13 种特征元素,每种元素检测到的特征谱线个数如表2所示。每种元素任选一条特征谱线进行分析,验证整个系统的波长提取误差,结果如表2所示。

采用标定后的光谱仪搭建的 LIPS 分析系统提取波长与实际波长偏差不超过 0.01 nm 。可较准确检测出样品中所含特征元素的特征谱线。并且基于中阶梯光栅光谱仪的 LIPS

系统分辨率较高,可将距离很近的特征谱线进行识别。有利于系统对样品的分析。以 Cr 元素为例,放大获得的光谱图后,可清晰的识别出 Cr 元素距离很接近的 281.42 nm 以及

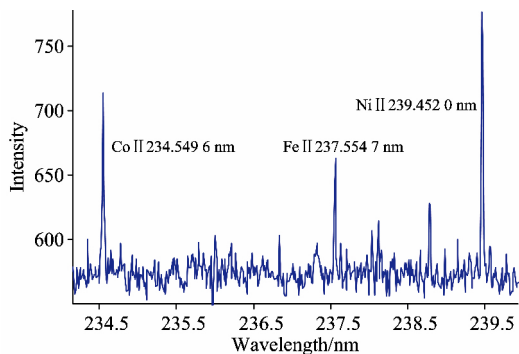


图 7 测量光谱局部放大图

Fig 7 The spectrogram of partial enlargement

表 2 实验测量结果

Table 2 Experimental measurement results

元素	谱线个数	灵敏线/nm	提取误差/nm
Al	11	309.271	0.009
B	1	249.678	0.002
C	2	247.86	0.010
Co	51	240.725	0.005
Cr	68	425.435	0.005
Cu	1	324.754	0.004
Fe	134	404.581	0.001
Mn	43	279.482	0.008
Ni	40	349.296	0.006
P	8	214.914	0.004
S	14	199.193.69	0.006
Ti	83	334.19	0.01
V	36	440.85	0.01

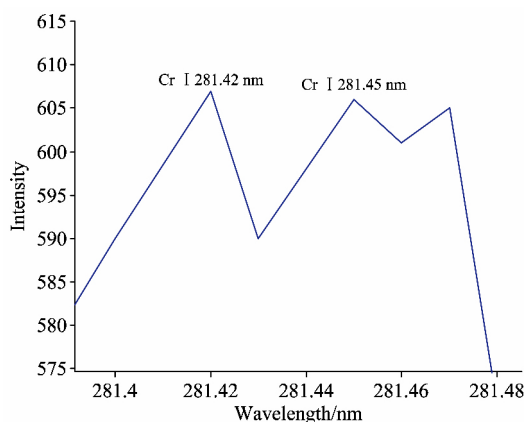


图 8 Cr 元素特征谱线

Fig 8 The spectral line of Cr element

281.45 nm 两条谱线(图 8)。

搭建的 LIPS 分析系统波长范围可覆盖 190~600 nm(图 9),可对钢铁及合金中所需探测的所有物质成分进行检测及分析。

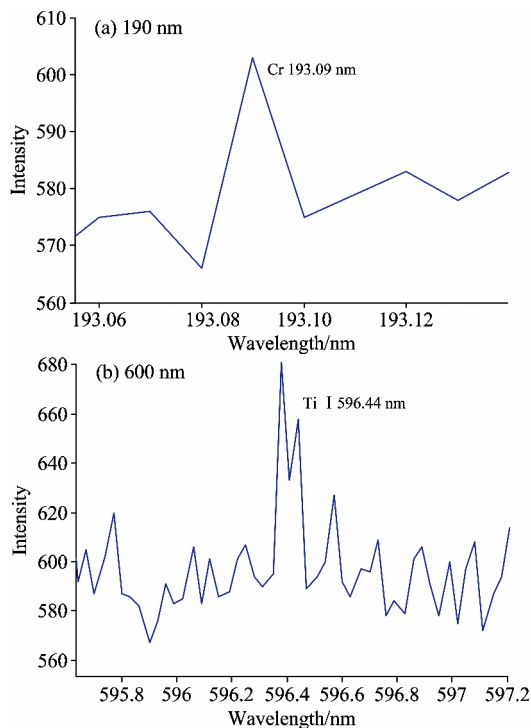


图 9 LIPS 系统波长边界处测试结果

Fig 9 The results at wavelength boundary

基于中阶梯光栅光谱仪搭建的 LIPS 系统满足了 LIPS 技术对波长范围,分辨率等多方面要求。并且,该系统对样品中所含特征元素的特征谱线测量准确,可辅助样品的定性分析。

3 结 论

激光诱导等离子体分析系统对其分光系统的分辨率和光谱范围有着双重要求。而通常使用的普通光栅光谱仪无法同时满足这两个要求。本文根据中阶梯光栅的特性,研制了一台中阶梯光栅光谱仪,并将该光谱仪获得的二维谱图转换为所需一维谱图并对其进行了光谱定标。而后端探测器选择了具有外触发及延时拍摄功能的 ICCD。令系统可在最优延迟时间下接收有效光斑,提高系统有效光斑接收能力。最终,将研制的光谱仪应用于 LIPS 系统测试合金样品。实验结果表明,采用了中阶梯光栅光谱仪的 LIPS 系统波长范围覆盖 190~600 nm,分辨率达 0.02 nm。并且,整个系统测试重复性较好,波长提取偏差不超过 0.01 nm,可较准确的判断出样品中所含特征元素,对样品进行定性分析。

References

- [1] Fu Yangting, Hou Zongyu, Wang Zhe. Optics Express, 2016, 24(3): 3055.
- [2] Harilal S S, Yeak J, Phillips M C. Optics Express, 2015, 23(21): 27113.
- [3] Eric Jobiliong, Hery Suyanto, Alion Mangasi Marpaung, et al. Applied Spectroscopy, 2015, 69(1): 115.
- [4] Melikechia N, Mezzacappa A, Cousinb A, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2014, 96: 51.
- [5] Gondal M A, Maganda Y W, Dastageer M A, et al. Applied Optics, 2014, 53(8): 1636.
- [6] Unnikrishnan V K, Rajesh Nayak, Dastageer M A, et al. AIP Advances, 2014, 4(9): 097104.
- [7] Arel Weisberg, Rollin E Lakis, Michael F Simpson, et al. Applied Spectroscopy, 2014, 68(9): 937.
- [8] Zahra Derakhshan Zadeh, Seyyed Jabbar Mousavi. Optics in the Life Sciences, 2017, JT4A: 19.
- [9] Sedee Jung Pandey, Mauro Martinez, Jan Hostasa, et al. Optical Materials Express, 2017, 7(5): 285770.
- [10] Chet R Bhatt, Fang Y Yueh, Jagdish P Singh. Applied Optics, 2017, 56(8): 2280.
- [11] JIAN Rong-hua, WU Ping-hui, HUANG Wen-hua(简荣华, 吴平辉, 黄文华). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2015, 44(2): 0222003.
- [12] QI Hong-xing, CHEN Mu-wang, LÜ Gang(元洪兴, 陈木旺, 吕刚). Laser Journal(激光杂志), 2006, 27(4): 29.
- [13] Daniel Riebe, Toralf Beitz, Carsten Dosche. Applied Spectroscopy, 2014, 68(9): 1030.
- [14] Igor B Gornushkin, Ben W Smith, Ulrich Panne, Nicolò Omenetto. Applied Spectroscopy, 2014, 68(9): 1076.
- [15] Patrick D Barnett, Nirmal Lamsal, S Michael Angel. Applied Spectroscopy, 2017, 71(4): 583.

Study on the Laser-Induced Plasma Spectroscopy Based on the Echelle Spectrometer

ZHANG Rui^{1,2}, ZHU Ji-wei¹, LIU Jian-li^{1,2}, CUI Ji-cheng¹, LI Xiao-tian¹, Bayanheshig¹

1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract In order to meet the requirements of laser induced plasma analysis system (LIPS), the spectral resolution, spectral range and volume of the optical system. In this paper, the echelle spectrograph is developed. The spectrometer can simultaneously obtain spectral information in all spectral segments, which enables the LIPS system to perform fast, online and real-time analysis. Also, the spectrometer uses an adjustable delay time ICCD as the back end detector. The system can select the optimal delay time to receive the spectrum and improve the signal-to-noise ratio of the whole system. Finally, a set of laser induced plasma analysis system is built to verify the applicability of the echelle spectrometer in the system. By testing the alloy sample, the resolution of the whole system is 0.02 nm, and the spectrum range is 190~600 nm. Moreover, the LIPS system has good spectral reproducibility, and the extraction error of the characteristic element wavelength is no more than 0.01 nm, which can be used to analyze the composition of the sample accurately.

Keywords Resolution; Middle Echelle; Echelle spectrometer; Laser-induced plasma spectroscopy

(Received May 24, 2017; accepted Oct. 19, 2017)