

杨树叶片的飞秒等离子体丝诱导击穿光谱研究

张亚维 高勋 张原 宋超 林景全

Analysis of heavy metals in poplar leaves by femtosecond filament-induced breakdown spectroscopy

Zhang Ya-Wei Gao Xun Zhang Yuan Song Chao Lin Jing-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 175203 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.175203

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.175203>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱探测土壤重金属Cr元素含量

Detection of heavy metal Cr in soil by the femtosecond filament induced breakdown spectroscopy

物理学报.2014, 63(9): 095203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.095203>

支持向量机算法在激光诱导击穿光谱技术塑料识别中的应用研究

Identification of plastics by laser-induced breakdown spectroscopy combined with support vector machine algorithm

物理学报.2013, 62(21): 215201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.215201>

激光烧蚀高纯Zn形成的微米金属球体对后续脉冲激光的耦合增强效应

Effect of laser-induced zinc micro-spheres on enhanced absorption of subsequent pulse laser

物理学报.2013, 62(16): 165202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.165202>

激光冲击波压缩稠密铝辐射不透明度实验研究

Experimental studies on the opacity of dense aluminum compressed by a laser-driven shock waves

物理学报.2013, 62(12): 125202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.125202>

土壤中重金属元素的双脉冲激光诱导击穿光谱研究

Analyses of heavy metals by soil using dual-pulsed laser induced breakdown spectroscopy

物理学报.2013, 62(4): 045202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.045202>

杨树叶片的飞秒等离子体丝诱导击穿光谱研究*

张亚维¹⁾ 高勋^{1)†} 张原¹⁾ 宋超²⁾ 林景全^{1)‡}

1)(长春理工大学理学院, 长春 130022)

2)(长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

(2014年12月15日收到; 2015年3月23日收到修改稿)

开展了杨树叶片的飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱研究, 定性比较分析了长春市的第一汽车厂、火车站、净月潭公园及长春理工大学四个地理区域的杨树叶片中重金属元素 Ca, Fe 和 Cr. 实验结果表明, 通过分析杨树叶片中 Ca II 393.37 nm 和 Fe I 422.87 nm 光谱谱线可知叶茎中 Ca 和 Fe 元素浓度均高于叶肉. 比较长春四个地理区域的杨树叶的飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱, 发现汽车厂附近的杨树叶内重金属 Ca, Fe 和 Cr 元素浓度最高, 净月公园的杨树叶重金属浓度最低. 由于飞秒激光等离子体丝光强度的“光学钳箍”效应, 对于杨树叶片这种表面不平整样品, 仍可获得稳定性较好的等离子体光谱. 飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱技术有望在环境污染在线检测具有广泛的潜在应用.

关键词: 飞秒激光等离子体丝, 击穿光谱, 杨树叶片, 定性分析

PACS: 52.50.Lp, 52.38.Mf, 32.30.-r, 42.62.Fi

DOI: 10.7498/aps.64.175203

1 引言

近年来, 具有较低热效应、高探测灵敏度等优点的飞秒激光诱导击穿光谱技术(Femtosecond pulse Laser-induced Breakdown Spectroscopy, fs-LIBS)在材料组分分析领域逐渐成为研究者的关注热点^[1]. 飞秒等离子体丝诱导击穿光谱技术(Filament-Induced Breakdown Spectroscopy, FIBS)作为fs-LIBS的一种特殊形式, 它是利用在空气中形成长距离等离子体通道传输的飞秒激光作为烧蚀光源^[2]. 一般来讲, LIBS光谱信号强度依赖于聚焦透镜与靶材之间的距离^[3], 因此, 提高LIBS技术的分析检测能力, 优化聚焦透镜与靶材之间的距离参数是LIBS实验中必不可少的研究步骤. 飞秒激光等离子体丝为烧蚀光源的FIBS几乎不依赖于飞秒激光与样品间的距离, 可避免优化聚焦透镜与靶材之间的距离参数等实验过程. 这

是由于等离子体丝沿着其传播方向具有光学钳箍效应^[4], 飞秒激光等离子体丝内激光强度稳定在 $\sim 10^{13}$ W/cm²量级^[5], 等效为把透镜聚焦形成的瑞利长度拉长, 因此飞秒等离子体丝作为光源的FIBS光谱技术克服了对光学聚焦系统依赖性, 节省实验参数优化时间, 尤其对于表面不平整的实验样品提高了实验重复率^[6], 且适用于远程物体成分分析. 因此, FIBS是一种能快速、原位、无接触地进行远距离多元素同时分析的光谱技术.

近年来, 国内外研究者开展了相关的FIBS研究. Stelios等^[7]利用FIBS技术对文化遗产进行鉴定, 通过FIBS光谱图定性分析出元素成分, 区分金属及石型材质的类型. Xu等^[8]利用FIBS技术分析出大麦、玉米和小麦内含有Si, C, Mg和Al等多种组分元素. Daigle等^[9]利用远距离FIBS对蚊香烟雾进行研究分析, 由于等离子体丝足够高的激光功率密度能电离气体分子, 因此该实验通过FIBS光谱图检测出了CN, CH和C₂三种分子结构. Xu

* 国家自然科学基金(批准号: 11074027, 61178022)、吉林省自然科学基金(批准号: 201215132)和教育部博士点基金(新教师类)(批准号: 20112216120006)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lasercust@163.com

‡ 通信作者. E-mail: Linjingquan@cust.edu.cn

等^[10]在极地环境下利用FIBS技术对60 m外的Al靶材进行研究,证实了FIBS技术能潜在应用到各种极地情况(-20 °C及以下)的远距离检测. Myriam等^[11]利用FIBS对北京地区的槐树叶片进行研究分析,证实了该技术可实时快速地通过分析树叶中的微量元素估测出周围空气受污染程度. 高勋等^[4]利用FIBS技术对土壤进行定量分析,得到Cr元素浓度分析测量的相对标准偏差为5%,检测极限为7.85 ppm.

目前,由于工业的快速发展,环境污染问题是当今社会严重制约发展的重要问题. 一般来讲,通过特定区域环境植物的成分分析,可较好地帮助判定出该区域的环境质量. 目前基于FIBS光谱技术对植物树叶的成分分析的研究少见报道,本文开展基于飞秒等离子体丝诱导击穿光谱对长春市绿化代表性植物——杨树的叶片所含元素进行定性研究,通过对同一叶片的叶茎和叶肉部分的FIBS测量,获得长春汽车厂、火车站、净月潭公园及长春理工大学四个不同地理区域的杨树叶片中重金属元素的定性分析结果,并给出各地区元素浓度差异的原因.

2 实验装置

杨树叶片的飞秒等离子体丝诱导击穿光谱实验装置如图1所示. 飞秒激光器(型号: LIBRA, 美国Coherent公司产品)输出中心波长800 nm、重复频率1 kHz、脉宽50 fs的激光光束经焦距为1 m的平凸石英透镜L₁(焦距 $f = 1$ m)聚焦击穿空气形成长约60 mm的飞秒激光等离子体丝(如图1所示),飞秒激光等离子体丝作用于杨树叶片表面,杨树叶片的诱导击穿光谱经焦距为75 mm的平凸石英透镜L₂(焦距 $f = 75$ mm)收集并耦合进光纤探头,由八通道光纤光谱仪(Avaspec-USB2, 荷兰Avantes公司产品)接收. 实验中光谱仪的积分时间设定为200 ms,采用内触发模式一次采集50幅光谱以提高实验重复率. 杨树叶片距飞秒等离子体丝的起始端点距离可通过移动固定平凸石英透镜L₁的一维平移台(精度为0.1 mm)相对位置进行变化.

于2014年秋季分别在长春市第一汽车厂、火车站、净月公园和理工大学四个区域采集具有环境代表性的胸径基本相等(胸径: 距根茎1.3 m处树木的直径)的杨树叶片作为实验样品,实验前利用蒸馏水对杨树叶片表面进行清洁,干燥并压平待

用. 实验中将杨树叶片放置在垂直于激光光束方向上运动的平移台上,确保每束光脉冲作用在新的样品表面位置处.

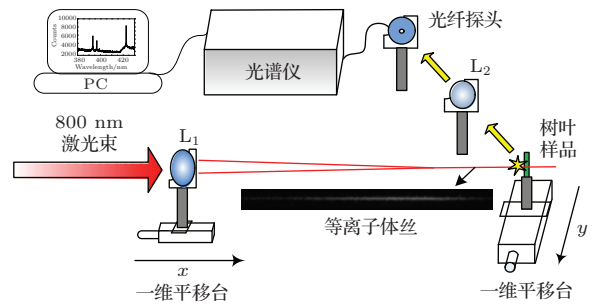


图1 (网刊彩色) 杨树叶片的飞秒等离子体丝诱导击穿光谱实验装置

Fig. 1. (color online) FIBS experimental setup for the poplar tree leaf.

3 结果与讨论

实验中飞秒激光脉冲能量固定为2 mJ, 杨树叶片距离飞秒等离子体丝的起始端点为30 mm, 测量的杨树叶片FIBS光谱如图2所示. 参照美国(NIST)光谱数据库^[12], 对杨树叶FIBS光谱数据进行标定, 分析得出杨树叶含有的几种主要金属元素成分如表1所示. 通过图1的光谱图可知,除了植物中含有的元素Ca和Fe外,还出现一定强度重金属元素Cr的谱线.

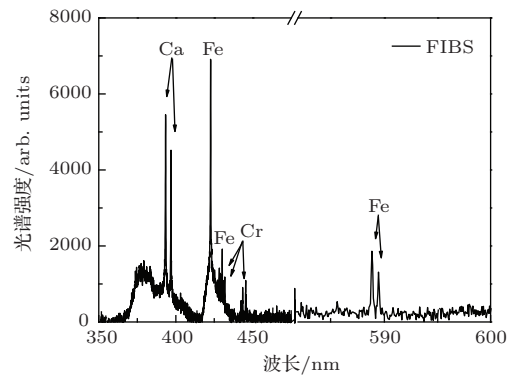


图2 杨树叶片的飞秒等离子体丝FIBS光谱

Fig. 2. FIBS spectrum of the poplar tree leaf.

表1 叶片中350—600 nm范围内元素及对应的谱线波长
Table 1. Elements and corresponding spectrum range of 350–600 nm in polar tree leaves.

元素	波长/nm				
Ca	393.37	396.85			
Fe	422.87	428.24	430.22	588.88	589.51
Cr	430.69	431.79	443.40		

由测得的杨树叶 FIBS 光谱, 可对比出杨树叶中元素浓度的高低. 飞秒激光烧蚀产生薄激光等离子体^[13], 对薄等离子体而言, LIBS 谱线强度与样品中被激发元素浓度存在 $I = \alpha C$, 其中 α 是实验常数, C 是激发元素浓度, 即 LIBS 谱线强度与元素浓度成正比. 由于等离子体丝的“强度钳制”效应^[14], 实验中放置杨树叶茎和叶肉处于同一等离子体丝位置处(直径约为 0.7 mm), 因此作用在两者上的激光功率密度相同. 以 Ca II 393.37 nm 和 Fe I 422.87 nm 作为分析谱线, 对比分析相同实验条件杨树叶片的叶茎和叶肉 FIBS 光谱如图 3 所示. 利用精密电子定时器 (Shutter) 控制 50 个脉冲分别烧蚀电动控制运动的叶肉和叶茎, 基于电子天平测量出 50 个飞秒激光脉冲作用下叶肉的烧蚀质量为 0.13 mg, 而叶茎处的烧蚀质量为 0.03 mg. 从图 3 中看出叶茎的两条分析谱线光谱强度均比叶肉的高, 因此, 结合杨树叶片的 Ca II 393.37 nm 和 Fe I 422.87 nm 谱线强度和烧蚀质量因素综合考虑, 可判定叶茎内含有的 Ca 和 Fe 元素浓度高于叶肉情形. 原因是杨树利用根部从土壤中吸收元素, 通过木质部向上运输, 经过叶茎送达叶肉, 因此, 在作物体内的元素浓度分布一般为叶茎 > 叶肉^[15], 元素浓度越高, 则 FIBS 光谱强度越大, 这就是叶茎位置处的 Ca II 393.37 nm 和 Fe I 422.87 nm 光谱强度高于叶肉的原因.

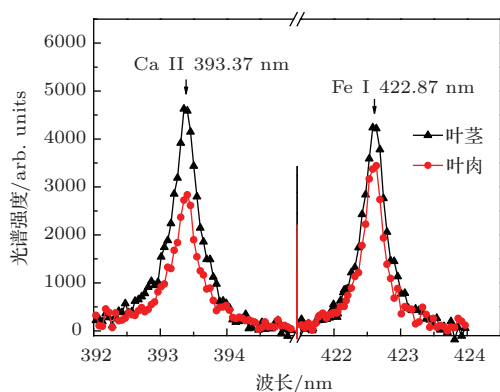


图 3 (网刊彩色) 叶茎-叶肉 FIBS 光谱对比图

Fig. 3. (color online) FIBS spectrum of the stem and mesophyll in the polar tree leaf.

利用飞秒等离子体丝分别作用于长春汽车厂、火车站、净月公园及长春理工大学四个地理区域的具有环境代表性的杨树叶片, 得到 Ca, Fe 和 Cr 的 FIBS 谱线如图 4 所示. 图 4(a), (b) 可以看出, 相对于火车站、净月公园及长春理工大学三个地理位置

的杨树叶光谱而言, 长春汽车厂附近的杨树叶片内 Ca 和 Fe 谱线强度最大, 这是由于 Ca 和 Fe 元素是汽车板材合金添加剂中的主要成分, 排放与堆积含钙及铁盐的汽车厂废弃物, 致使土壤内的 Ca 和 Fe 元素浓度增加, 导致汽车厂附近杨树叶片的 Ca 和 Fe 的 FIBS 光谱强度最强. 由于净月公园作为国家 5 A 级森林公园, 环境相对较好, 因此杨树叶内的 Ca 和 Fe 谱线光谱强度最小.

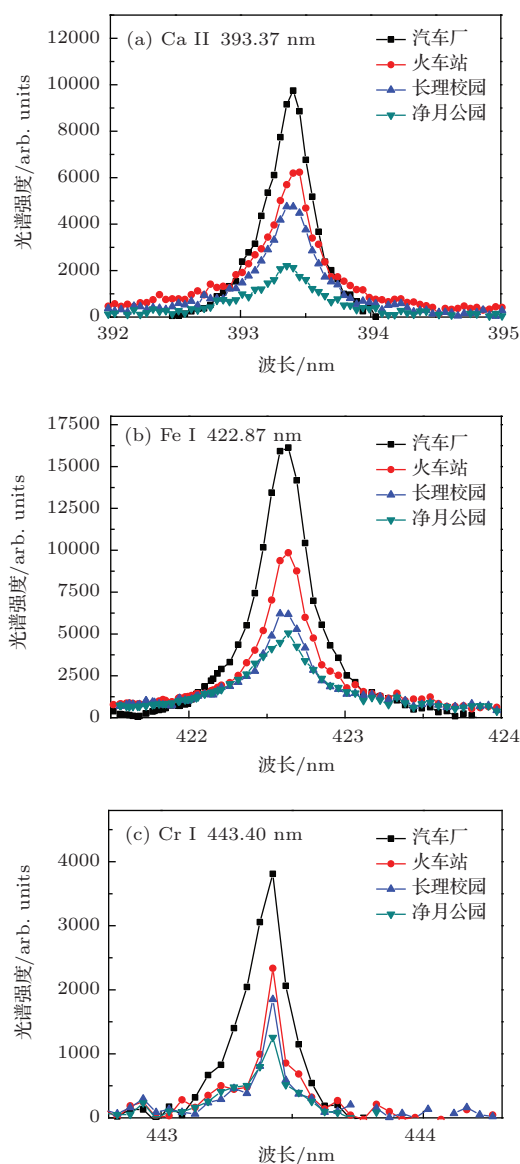


图 4 (网刊彩色) 四个地区杨树叶的 FIBS 光谱图 (a) Ca II 393.37 nm; (b) Fe I 422.87 nm; (c) Cr I 443.40 nm 谱线

Fig. 4. (color online) FIBS spectrum of polar tree leaves from four locations: (a) Ca II 393.37 nm; (b) Fe I 422.87 nm and (c) Cr I 443.40 nm.

实验中, 我们从几个地区的杨树叶样品中均测到了 Cr 的光谱. 如图 4(c) 所示. Cr 是一种环境重

金属污染元素,从图4(c)中可知汽车厂的杨树叶片Cr谱线相对强度最强,表明该区域的Cr元素含量最多,因此汽车厂地理区域的重金属污染程度最大.火车站地理区域的杨树叶片Cr谱线强度较大的原因是火车站是长春交通枢纽,货物尘埃和车辆排放物沉积在土壤表面,增加了土壤中重金属元素含量,导致了杨树叶片内Cr元素浓度增加.由于净月公园每逢节假日对外车辆开放通行,汽车尾气导致环境轻度污染,但与其他三个地区相比,环境受污染程度最小.因此,根据杨树叶片的FIBS光谱相对强度,可对不同地理区域的杨树叶片的的重金属元素进行定性分析.

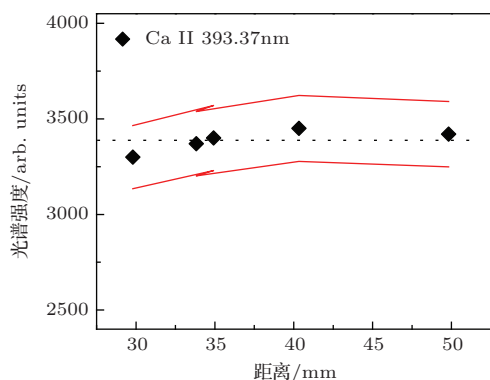


图5 (网刊彩色) 等离子体丝作用位置对FIBS光谱的影响,横轴为样品距等离子体前端(激光入射端)的距离(虚线为光谱强度平均值,误差范围5%)

Fig. 5. (color online) the filament place effect on the FIBS spectrum, Horizontal axis means the distance between leaf and the front-end(incident direction of laser) of the filament. Dotted line means the average of relative spectral intensity, Error range is 5%.

通过沿飞秒激光传播方向移动聚焦成丝透镜lens1与样品间的相对位置(如图1所示),从而使等离子体丝的不同位置作用于杨树叶样品上,在等离子体丝不同位置的杨树叶的Ca II 393.37 nm谱线的相对强度变化如图5所示,图中虚线为等离子体丝5个位置处的Ca II 393.37 nm光谱强度平均值.从图5可知在飞秒激光等离子体丝的不同位置处杨树叶片的FIBS光谱强度变化范围控制在5%以内,其光谱强度较为稳定,实验结果与文献[4]相符.这是因为飞秒激光等离子体丝具有“强度钳制”效应,等离子体丝内不同位置处激光强度保持不变,对于表面不平整的杨树叶片, FIBS技术可获得稳定性较好的等离子体光谱.因此FIBS光谱技术克服了纳秒或者飞秒激光作为LIBS光源带来的LIBS光谱强度依赖于样品距离聚焦透镜的限制,

提升了LIBS技术远程探测的稳定性,从而可实现LIBS的远程组分分析应用.

4 结 论

本文开展了杨树叶片重金属元素的飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱检测研究,实验结果表明杨树叶片的叶茎中Ca和Fe元素浓度均高于叶肉.通过分析长春市四个地理区域(汽车厂,火车站,净月公园和长春理工大学)杨树叶片的FIBS光谱强度,对比分析出这四个地理区域的杨树叶内重金属Ca, Fe和Cr元素浓度高低变化,发现汽车厂附近的杨树叶内重金属浓度最高,净月公园的杨树叶重金属浓度最低,并分析了杨树生长环境的差异及受污染程度的不同.飞秒激光等离子体丝“光学钳箍”效应使FIBS技术克服了样品与透镜之间的相对距离对激光诱导击穿光谱强度的影响,对于表面不平整的杨树叶片, FIBS技术可获得稳定性较好的等离子体光谱.研究结果表明飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱技术能快速有效地对环境污染元素进行定性分析,能克服LIBS技术中的光谱强度依赖于样品距离聚焦透镜的限制,提升LIBS技术远程探测的稳定性,因此, FIBS技术在环境污染领域具有更潜在的应用性.

参考文献

- [1] Margetic V, Pakulev A, Stockhaus A, Bolshov M, Niemax K, Hergenroder R 2000 *Spectrochim. Acta Part B* **55** 1771
- [2] Guo K M, Hao Z Q, Lin J Q, Sun C K, Gao X, Zhao Z M 2013 *Chin. Phys. B* **22** 035203
- [3] He X N, Hu W, Li C M, Guo L B, Lu Y F 2011 *Opt. Express* **19** 10997
- [4] Gao X, Du C, Li C, Liu L, Song C, Hao Z Q, Lin J Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 095203 (in Chinese) [高勋, 杜闯, 李丞, 刘璐, 宋超, 郝作强, 林景全 2014 物理学报 **63** 095203]
- [5] Ji Z G, Liu J S, Wang Z X, Ju J, Lu X M, Jiang Y H, Leng Y X, Liang X Y, Liu W, Chin S L, Li R X, Xu Z Z 2010 *Laser Phys.* **20** 886
- [6] Liu W, Xu H L, Mejean G, Kamali Y, Daigle J K, Azarm A, Simard P T, Mathieu P, Roy G, Chin S L 2007 *Spectrochim Acta Part B* **62** 76
- [7] Tzortzakakis S, Anglos D, Gray D 2006 *Opt. Letter* **31** 1139
- [8] Xu H L, Mejean G, Liu W, Kamali Y, Daigle J F, Azarm A, Simard P T, Mathieu P, Roy G, Simard J R, Chin S L 2007 *Appl. Phys. B* **87** 151

- [9] Daigle J F, Kamali Y, Roy G, Chin S L 2008 *Appl. Phys. B* **93** 759
- [10] Xu H L, Simard P T, Kamali Y, Daigle J F, Marceau C, Bernhardt J, Dubois J, Chateaufneuf M, Theberge F, Roy G, Chin S L 2012 *Laser Phys.* **22** 1767
- [11] Myriam B, Hao Z Q, Mattheu B, Yu J, Zhang Z, Zhang J 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 3466
- [12] <http://physics.nist.gov/asd>
- [13] Lu C P, Liu W Q, Zhao N J, Liu L T, Chen D, Zhang Y J, Liu J G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 045206 (in Chinese)
- [14] Braun, Korn G., Liu X., Du D, Squier J, Mourou G A 1995 *Optics Letters* **20** 73
- [15] Wu Y Y, Wang X, Liang R L, Wu T Z, Chen H M, Zheng C R, Xie Y Y, Tian X F, Lan Z D, Li H Y, Chen S Y 1997 *Chin. Journal of Appl. Ecology* **8** 545 (in Chinese)
- [吴燕玉, 王新, 梁仁禄, 陈怀满, 郑春蓉, 谢玉英, 田秀芬, 蓝中东, 李惠英, 陈素英 1997 应用生态学报 **8** 545]

Analysis of heavy metals in poplar leaves by femtosecond filament-induced breakdown spectroscopy*

Zhang Ya-Wei¹⁾ Gao Xun^{1)†} Zhang Yuan¹⁾ Song Chao² Lin Jing-Quan^{1)‡}

1) (Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

2) (School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(Received 15 December 2014; revised manuscript received 23 March 2015)

Abstract

Femtosecond filament-induced breakdown spectroscopy (FIBS) is employed to qualitatively analyze the heavy metal elements (Ca, Fe and Cr) in poplar leaves, at the same age, from four representative locations in Changchun City, i.e. Changchun First Automobile Factory, Railway Station, Jingyue National Forest Park, and Changchun University of Science and Technology (CUST) in the same season. The stem and mesophyll from the same leaf are investigated as samples by the FIBS technique. Experimental results demonstrate that the concentration of Ca and Fe elements in the leaf stem are higher than those in the leaf mesophyll through comparing the spectral intensities of Ca II 393.37 nm and Fe I 422.87 nm. Based on the analysis of the FIBS spectral intensity of heavy metals mentioned above in the poplar leaves from the four different locations, the heavy metal elements Ca, Fe and Cr in the poplar leaves gathered from the Automobile factory area have the highest concentration among the four locations, and those from Jingyue National Forest Park are the lowest. The FIBS technique can obtain stable plasma spectrum for the poplar leaves with irregular surfaces because of the optical intensity clamping effect inside the femtosecond filament. This experiment demonstrates that FIBS can be utilized to find new applications in the environmental pollution on-site detection.

Keywords: femtosecond filament, laser induced breakdown spectroscopy, poplar leaves, qualitative analysis

PACS: 52.50.Lp, 52.38.Mf, 32.30.-r, 42.62.Fi

DOI: 10.7498/aps.64.175203

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074027, 61178022), the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant No. 201215132), and the Doctoral Fund of Ministry of Education of China—New Teacher (Grant No. 20112216120006).

† Corresponding author. E-mail: lasercust@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: Linjingquan@cust.edu.cn