

# 辅助激光加热样品增强激光诱导击穿光谱信号的研究

郑瑞琴<sup>1</sup>, 罗英<sup>2</sup>, 曾令伟<sup>1</sup>, 饶宇<sup>1</sup>, 陈莎<sup>1</sup>, 王旭<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>四川大学机械工程学院, 四川 成都

<sup>2</sup>成都艾立本科技有限公司, 四川 成都

收稿日期: 2022年5月3日; 录用日期: 2022年6月6日; 发布日期: 2022年6月13日

## 摘要

本文提出一种使用辅助激光加热样品增强激光诱导击穿光谱信号强度的方法, 针对辅助激光对于时间控制的需求设计了一套软硬件控制系统。在完成辅助激光输出时间精确控制的基础上, 将辅助激光加入到激光诱导击穿光谱系统中, 探究了高频脉冲激光加热金属样品对激光诱导击穿光谱信号的增强效果。在加热时间为5 s时Ca II 393.366 nm信号增强了两倍, 在加热时间为20 s时Fe I 371.993 nm信号增强了两倍。结果表明, 辅助激光加热样品对激光诱导击穿光谱信号具有增强的作用。

## 关键词

激光诱导击穿光谱, 信号增强, 辅助激光

# Enhancement of Laser-Induced Breakdown Spectral Signal by Auxiliary Laser Heating Samples

Ruiqin Zheng<sup>1</sup>, Ying Luo<sup>2</sup>, Lingwei Zeng<sup>1</sup>, Yu Rao<sup>1</sup>, Sha Chen<sup>1</sup>, Xu Wang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan

<sup>2</sup>Chengdu Aliben Technology Co., Ltd., Chengdu Sichuan

Received: May 3<sup>rd</sup>, 2022; accepted: Jun. 6<sup>th</sup>, 2022; published: Jun. 13<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

In this paper, a method to enhance the signal intensity of Laser-induced breakdown spectrum by

\*通讯作者。

文章引用: 郑瑞琴, 罗英, 曾令伟, 饶宇, 陈莎, 王旭. 辅助激光加热样品增强激光诱导击穿光谱信号的研究[J]. 仪器与设备, 2022, 10(2): 73-77. DOI: 10.12677/iae.2022.102010

laser heating sample is proposed, and a hardware and software control system is designed to meet the time control requirements of auxiliary laser. Based on the accurate control of the output time of the auxiliary laser, the auxiliary laser was added into the Laser-induced breakdown spectroscopy system, and the enhancement effect of the Laser-induced breakdown spectral signal on the metal sample heated by high-frequency pulse laser was explored. The Ca II 393.366 nm signal was enhanced twice when the heating time was 5 s, and Fe I 371.993 nm signal was enhanced twice when the heating time was 20 s. The results show that the Laser-induced breakdown spectral signal can be enhanced by the auxiliary laser heating.

## Keywords

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Signal Enhancement, Assisted Laser

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

激光诱导击穿光谱(Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)具有快速检测、实时在线、非接触、原位分析、多元素同时分析、无需或仅需简单样品前处理等优点,被广泛应用于岩矿分析、地质检测、生物医学、深海勘探、核材料检测等领域[1]。然而,LIBS 技术检测灵敏度不够高限制了它的发展,研究人员通常采用增强光谱信号的方法来提升 LIBS 技术的检测结果的准确性[2],增强 LIBS 光谱信号也一直是 LIBS 技术领域的研究热点。增强 LIBS 光谱信号的方法主要从实验的环境[3]、样品的处理[4]以及 LIBS 系统装置的优化这三个方面进行研究。通过对样品进行处理来进行信号增强的方法一般是通过改善样品的物理性质如样品硬度、致密度等,提高耦合效率、减弱基质效应、降低烧蚀阈值来增强 LIBS 信号,提升分析精度。

Mazalan 等人研究了样品温度和激光能量对铝和铜的 LIBS 的影响,样品温度的调节通过外部液氮和陶瓷加热器使得温度在 $-70^{\circ}\text{C}$ 到 $200^{\circ}\text{C}$ 之间均匀变化,结果表明激光能量和样品温度的增加使得 Al 和 Cu 这两种元素的谱线峰强度显著增加[5]。Tavassoli 等人使用加热元件将样品均匀加热至 $150^{\circ}\text{C}$ ,研究了样品初始温度对 LIBS 的影响,结果表明,样品温度的增加导致光谱线剖面下的面积增加,提高样品温度可以获得更低的检出限[6]。

本文设计搭建了一套使用辅助激光加热样品从而达到增强 LIBS 信号效果的实验装置,从辅助高频脉冲激光器精确控制输出激光时间的需求以及实际仪器的特点出发,将激光器控制箱的 DB25 接口中控制激光器输出激光的引脚外接,通过自定义协议实现相应的控制。选用 100 引脚的 STM32F407VGT6 的芯片作为主控芯片实现硬件部分的通信与控制,使用 Visual Studio 的 Winform 编写了交互界面,实现了时间控制的相应逻辑。使用这套实验装置探究了不同的激光加热时间对于金属样品的离子特征谱线与原子特征谱线的 LIBS 信号增强效果。

## 2. 辅助激光外接控制系统设计与实现

### 2.1. 辅助激光器介绍与总体设计

采用深圳杰普特(JPT)脉冲光纤激光器(30-M6±L1)作为辅助激光。激光器使用 24 V/10A 直流供电,

具有 USB 与 DB25 接口, 通过 USB 接口可与配套的 JPT 软件进行连接, DB25 接口可作为连接其它的控制系统的接口, 具有良好的可扩展性。

将辅助激光加入到 LIBS 系统中, 可以实现在辅助高频脉冲激光输出时采集 LIBS 信号。然而无法实现对辅助激光输出时间的精准控制, 因此首先设计了辅助激光输出时间的精确控制的高频脉冲激光外接控制系统。

高频脉冲激光器外接控制主要从硬件和软件两个部分进行整体设计。整体流程为上位机软件将控制信号通过 USB 传入, 使用 USB 转串口芯片 FT232 转为串口信号, 再经过双通道数字隔离器 ISO7221A 将 5 V 的串口信号转为 3.3 V 的 UART 信号, 实现上位机到单片机之间的通信, 主控芯片对接收到的指令进行解析, 经三极管电路将解析后输出的 TTL 信号转换为高低电平信号与激光器控制箱的外接引脚连接。实现对激光器控制信号的读取、激光输出时间的控制, 并将硬件部分的响应信号在面板上显示出来, 整个硬件部分由 24 V 线性电源供电。

## 2.2. 硬件电路设计

主控芯片选用主频为 168 MHz 的 STM32F407VGT6, 丰富的外设资源能够完成激光器激光控制命令的控制与处理、参数控制、逻辑控制、串口通信等功能。STM32F407VGT6 自带 UART 通信接口, 支持通用异步收发器, 支持独立的发送接收使能, 提供足够使用的通信方式以及输入输出引脚。其外围电路简单易操作, 由主时钟晶振电路、复位电路、电源电路等组成, 仅需 2~3.6 V 电源供电就能驱动工作。

通信过程是多个组成部件之间的功能实现必不可少的环节, 本文选用具有标准统一、携带方便、可以热插拔以及可以连接多个设备等优势的 USB 作为电脑与单片机进行数据传输[7]。为了获得稳定的信号, 选用 FT232 芯片将 USB 数据转为串口数据。双通道数字隔离器 ISO7221A 具有逻辑输入和输出缓冲器, 二者由二氧化硅绝缘栅相隔离, 提供 4000 V<sub>PK</sub>。和隔离电源配合工作, 这些器件可阻止高电压和隔离接地, 并且可以避免数据总线或者噪声电流影响本地接地或对敏感电路造成干扰或损坏。串口数据经过 ISO7221A 后输出 UART 信号传入单片机内进行处理。

主控芯片将上位机下发的指令解析之后输出晶体管 - 晶体管逻辑(TTL)电平信号(0 和 1), 并使用 NPN 三极管对信号的高低电平的导通进行更好的控制。主控芯片与其它部分进行数据传输对电源供电的要求不高并且损耗也比较小, 且 TTL 电平信号和集成电路相连不用提供另外的线路驱动和接收。使用三极管将主控芯片信号输出信号放大再接入激光器控制箱的 DB25 的外接引脚上。三极管是一种常用的用基极电流的变化控制集电极电流的变化电流控制电流器件, 它最基本的作用是信号放大。集电极接 5 V 电源, 中间接入一个负载电阻, 发射极接地。基极接入 TTL 电平, 中间加入一个限流电阻, 并通过一个 4.7 k $\Omega$  的下拉电阻接地。基极下拉电阻接地有两个明显的优点, 一是基极控制电平从高变低时, 基极电平能够更快的被拉低, NPN 三极管可以更迅速更稳定可靠地截止, 二是在系统刚上电时, 保证基极为低电平。三极管在单片机系统中起到开关的作用, 并将开关信号稳定可靠地传入激光器控制箱外接的控制激光输出的接口中。

## 2.3. 控制软件设计

基于 Visual Studio 2019 (简称 VS2019)平台开发了相应的便于用户操作的轻量软件。软件逻辑关系是激光器配套的软件设置外触发模式后, 开发的软件与下位机通过串口通信, 根据协议发送指令经过硬件电路芯片解析之后对激光器进行控制。通过对组件的属性(波特率为 115200、数据位为 8 位、无奇偶校验、停止位为 1 等)的设置实现与 RS232 串口的通信。

首先, 对电脑的串口状态进行初始化, 通过配置串口函数实现, 软件从 COM1 开始自行搜索串口仪

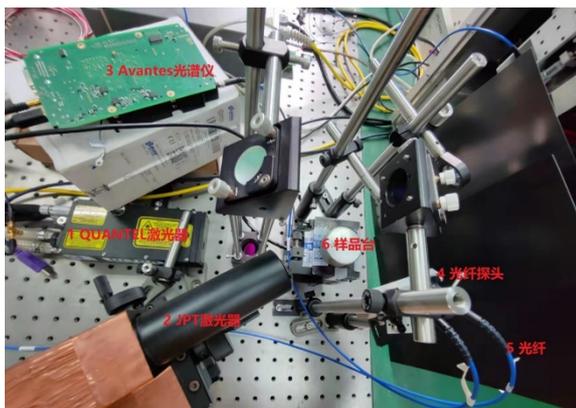
器,通过电脑的设备管理器的端口中根据查找到的端口的详细信息确认端口。点击绑定连接串口的按钮打开串口并进行连接。连接到仪器之后就对通信端口进行数据设置,为保证仪器准确接收到串口命令,需要预先对 I/O 缓冲区进行清空操作。通过以上事件便可以实现串口配置,并且监控串口状态,为通过串口通讯实现对仪器的控制做准备。发送指令并查看响应,确认通信功能实现。

自定义激光器外接电路板底层通信协议,主要实现激光器输出时间的精确控制以及激光输出的开始与停止。根据通信协议以及考虑到激光熔融实验系统所需要的功能主要有时间的设定以及激光输出、停止的控制,参照激光器原功能特点和控制目标,设计完成相应的用户图形界面的软件设计。

### 3. 实验分析

#### 3.1. 实验部分

基于对辅助激光输出时间控制系统的设计与实现,将辅助激光加入到 LIBS 的系统中进行实验。实验平台的实物图如下图 1,由两个激光器(辅助高频脉冲激光器和等离子体激发源激光器)、样品台、光路系统、光谱仪与上位机等组成。其中辅助高频脉冲激光器的输出波长为 1064 nm,脉宽为 200 ns,重复频率为 50 kHz,单脉冲最高激光能量为 0.96 mJ。作为 LIBS 的等离子体激发源激光器选用主动调 Q 的 Nd:YAG 脉冲激光器(QUANTEL, Ultra Big Sky Laser),它的波长为 1064 nm,重复频率为 10 Hz,激光能量可调,聚焦后光斑约为 1 mm。光谱仪选用三通道(三个通道的覆盖波长范围分别为 180~355 nm, 340~595 nm, 560~790 nm)的型号均为 ULS2048-USB2 的 Avantes 光谱仪,可以提供 180~790 nm 的光谱分析范围,光学分辨率约为 0.1~0.2 nm,最小积分时间为 1 ms,由激光器触发控制光谱仪采集光谱数据。



**Figure 1.** Experimental device (1. QUANTEL laser; 2. JPT laser; 3. Avantes spectrometer; 4. Light probe; 5. Fiber; 6. Sample table)

**图 1.** 实验装置实物(1. QUANTEL 激光器; 2. JPT 激光器; 3. Avantes 光谱仪; 4. 光线探头; 5. 光纤; 6. 样品台)

实验中使用的样品为不锈钢国家标准样品 GBW(E)010264,编号为 ZBG071,牌号为 4Cr13。在激光能量为 60 mJ,延迟时间为 0.0  $\mu$ s 的条件下,在辅助激光加热时间分别为 5 s、10 s、20 s 时采集金属样品的 LIBS 光谱数据,对于不同的加热时间分别采集 10 张光谱。

#### 3.2. 结果与讨论

样品中的 Fe、Mg、Ca 三个元素特征峰的信号增强效果如表 1。从表 1 可以看出,使用辅助激光加热样品时对 LIBS 信号具有普遍的增强效果。然而对比发现,在金属样品中,对于同一个元素,它的离子谱线和原子谱线的增强效果与加热的时间有的规律不同。其它条件相同的情况下,加热时间为 5 s 时采集到的 LIBS 信号的离子谱线的强度增强效果更明显,而加热时间为 20 s 时,原子发射谱线的信号强度增

强效果更为明显。

高温样品对激光能量的吸收更强, 可以耦合的激光能量也更多, 使用高频脉冲激光提高样品的初始温度能够提升 LIBS 信号的强度。对于同一个元素, 它的离子特征谱线与原子特征谱线的表现效果有一定的差异。总体来说样品经过加热之后, 信号普遍得到了增强, 而且, 离子谱线的增强效果优于原子谱线。

**Table 1.** Enhancement effect of LIBS spectral signal of Fe, Mg and Ca elements in metal samples

**表 1.** 金属样品中 Fe、Mg、Ca 元素 LIBS 光谱信号的增强效果

元素	波长(nm)	峰强(counts)				增强倍数		
		原样	加热 5 s	加热 10 s	加热 20 s	加热 5 s	加热 10 s	加热 20 s
Fe II	259.837	35,139	52,210	44,040	41,327	1.49	1.25	1.18
Fe I	371.993	4874	7424	8282	10,003	1.52	1.70	2.05
Mg II	279.553	5970	8652	8018	7483	1.45	1.34	1.25
Mg II	280.270	3138	5164	4469	4134	1.65	1.42	1.32
Mg I	285.213	4069	5508	6227	7502	1.35	1.53	1.84
Ca II	393.366	18,049	41,825	23,211	18,655	2.32	1.29	1.03
Ca II	396.847	19849.8	31034.7	25412.6	23,205	1.56	1.28	1.17
Ca I	422.673	8438.7	11155.7	13581.9	15,616	1.32	1.61	1.85

#### 4. 结论

随着软硬件技术的发展, 激光诱导击穿光谱技术已经逐渐与其它技术相结合, 向不同的方向发展。本文基于辅助激光外接控制系统的设计, 对加热样品的时间实现了精准控制, 探究了金属样品在不同加热时间的条件下, LIBS 的信号增强效果。使用辅助激光加热样品, 对于 LIBS 信号增强有一定的优势, 同时对激光诱导击穿光谱技术进行了扩展, 为激光诱导击穿测控系统提供了一种具有发展潜力的方向。

#### 参考文献

- [1] Fortes, F.J., Moros, J., Lucena, P., *et al.* (2013) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, **85**, 640-669. <https://doi.org/10.1021/ac303220r>
- [2] De Lucia, F.C., Gottfried, J.L., Munson, C.A., *et al.* (2007) Double Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Explosives: Initial Study towards Improved Discrimination. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **62**, 1399-1404. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.10.036>
- [3] Cremers, D.A. and Radziemski, L.J. (1983) Detection of Chlorine and Fluorine in Air by Laser-Induced Breakdown Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **55**, 1252-1256. <https://doi.org/10.1021/ac00259a017>
- [4] Shi, L.L., Lin, Q.Y. and Duan, Y.X. (2015) A Novel Specimen-Preparing Method Using Epoxy Resin as Binding Material for LIBS Analysis of Powder Samples. *Talanta*, **144**, 1370-1376. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.085>
- [5] Mazalan, E., Haider, Z., Chaudhary, K., *et al.* (2019) Effect of Sample Temperature on Spectroscopic Investigation of Laser-Induced Aluminum and Copper Plasma. *International Laser Technology and Optics Symposium (iLATOS)*, **1484**, Article ID: 012028. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1484/1/012028>
- [6] Tavassoli, S.H. and Gragossian, A. (2009) Effect of Sample Temperature on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Optics and Laser Technology*, **41**, 481-485. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2008.07.010>
- [7] 王太晓, 林晓焕, 周静雷. 基于 STM32 处理器的 USB 通信设计[J]. 微处理机, 2015, 36(1): 25-28.