论文

激光击穿油水界面的等离子体空间分布特性研究

门金亮¹, 王瑞², 冯国英¹, 韩敬华^{1*}, 何秋香¹, 刘锴¹, 于桥¹

1. 四川大学电子信息学院, 成都 610065;

2. 江苏瑞尔丽新材料科技有限公司, 无锡 214000

*联系人, E-mail: hanjinghua@scu.edu.cn

收稿日期: 2019-12-30; 接受日期: 2020-02-14; 网络出版日期: 2020-04-17

国家自然科学基金(编号: 11574221)和四川省重点研发计划(编号: 2019YFG0263)资助

摘要 油水分离技术对水资源的治理和环境的改善非常重要, 油水界面特性检测是该技术的关键要求之一. 本文提出了采用激光等离子体光谱法进行油水界面探测的方法, 并进行了理论研究和验证. 本文实验研究了等离子体电子温度和电子密度的空间分布特性, 并结合激光聚焦特性, 提出了激光等离子体空间分布的半椭球模型; 采用激光诱导等离子体光谱法, 基于元素发光特性差异, 对油水界面的位置进行了判定; 结合谱线强度与元素浓度的对应关系, 基于半椭球模型得到特征谱线强度与元素个数关系式; 进一步对特征元素强度比值和油膜厚度关系进行了研究, 实现了不同厚度油层的光谱测量. 本文分析了C和H元素的自吸收效应随油膜厚度的变化规律, 验证了采用检测光谱信号的特征元素相对强度比对油膜厚度直接判断的合理性. 根据谱线强度比和油厚的散点分布, 以及仿真曲线, 本文得到实验误差随油厚的变化规律, 并且相对误差总体小于20%, 这也验证了该方法的可靠性.

关键词 油水界面, 激光诱导击穿光谱, 半椭球模型, 电子温度, 电子密度, 自吸收

PACS: 32.30.Jc, 42.62.Fi, 52.25.Tx

1 引言

随着工业的发展, 油品的使用量越来越大, 在油类的开采、运输、储存及应用等过程中, 若发生油品泄漏, 会严重污染环境资源, 尤其是水和土壤^[1]. 含油废水的危害主要表现在以下几个方面: 影响饮用水资源和地下水资源、危害水产资源、危害人体健康、污染大气、影响农作物生产、破坏自然景观, 甚至油品燃烧会产生安全问题^[2,3]. 鉴于含油废水的诸多危害, 油水分离装置和技术应运而生, 目前已知的油水分离方

法主要有重力法、离心法、电脱法、吸附法、蒸发法、气浮法等, 这也促进了油水界面监测方法和技术的快速发展^[4].

新型测量技术的发展催生了激光诱导荧光法^[5]、椭圆偏振测量法^[6]、全息干涉法^[7]、电导率测量法^[8]、激光超声遥感^[9]、傅里叶红外光谱^[10]、差分激光三角测量^[11,12]等检测方法, 实现了油水界面特性的自动检测, 且测量精度不断提高, 如美国Banner公司生产的LT3, LT7, LG和Q50系列测量范围为45–125 mm; 日本Keyence公司生产的LJ-G系列2D激

引用格式: 门金亮, 王瑞, 冯国英, 等. 激光击穿油水界面的等离子体空间分布特性研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 084201
Men J L, Wang R, Feng G Y, et al. Study on the plasma spatial distribution characteristics of laser-induced breakdown on the oil-water interface (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 084201, doi: 10.1360/SSPMA-2019-0421

光位移传感器, 实现8点同时测量和判定, 量程为5–22 mm; 日本OPTEX公司生产的CD5系列测量范围为2–400 mm; 德国Micro-Epsilon公司的optoNCDT系列完成2–750 mm的测量任务. Ahmad等人^[13]利用光纤传感器, 实现3 μm 以内的微厚度精细测量. Jannesar等人^[14]通过电导率和形貌参数估计薄层厚度, 进行10 nm以内的厚度验证.

以上各种探测方法原理不同, 技术路线不同, 具有各自不同的优缺点. 油膜自身属性差异大, 如折射率、密度、颜色等, 大大提高了测量难度, 特别是利用油水属性差异的测量手段, 测量精度会大大降低. 如, Brown和Fingas^[9]研制了激光-超声波油层厚度遥感(LURSOT)传感器, 可以实现250 μm –35 mm油层厚度的测量, 但该系统体积大, 成本高, 对天气依赖性强. 吴頔等人^[15]基于差分激光三角法原理, 研制的油膜厚度传感器测量的相对误差最大值为0.7071%. 激光差分三角法^[11,12]对于油膜厚度监测精度高、研究成熟、应用范围广, 但对于超薄油面, 难以实现厚度测量, 更不能准确判断油膜是否完全分离.

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是使用激光在微小区域聚焦产生等离子体, 通过等离子体光谱特性实现元素种类的确定和定量分析. LIBS方法具有在线、实时的检测特性, 无需对样品预处理, 可以实现微损测量^[16]. LIBS法的高灵敏度和低检测线特性, 让超薄油厚测量成为可能, 但其烧蚀特性和冲击波作用, 增大了油厚测量的误差. 本文对该种方法在油水界面探测中的应用进行了研究, 分析了激光击穿油水时等离子体的空间分布特性, 提出了半椭球模型; 研究了LIBS技术探测油水界面特性的物理机制. 首先, 可以通过测量油水元素辐射光谱, 比较光谱差异获得界面位置信息; 其次, 通过计算击穿光谱中油水元素光谱特征峰的比值并对其进行监测, 并基于半椭球模型实现对油面厚度的预测.

2 实验

2.1 实验装置

实验采用Nd:YAG固体激光器, 波长为1064 nm, 单脉冲能量为80 mJ, 光谱采样频率1 Hz. 从激光器输出的激光经全反镜反射至一个焦距为7.5 cm的透镜, 调整聚焦点, 于样品表面激发等离子体. 采用AvaSpec-

ULS2048CL-EVO型光纤光谱仪(AVANTES公司, 荷兰)进行信号探测, 光谱仪采样延时290 μs , 光纤探头放置于烧杯外壁采集光谱信号, 信号光经过光电转换, 输入到计算机, 由Avasoft软件记录光谱信息. 采用移液管滴加油滴的方式改变油面厚度, 同时三维移动平台可以调整烧杯高度, 使得聚焦点保持在油面位置. 使用能量计(Coherent LabMax)对激光能量进行监测, 并在聚焦透镜后方放置熔融石英玻璃挡板, 对溅射油滴进行遮挡, 熔融石英玻璃在紫外到近红外都有很高的透过率, 所以不会影响等离子体光谱的采集. 实验中, 为了减小液面抖动引起的击穿误差, 对不同的油层厚度, 均采集50组有效光谱数据并取平均值. 实验样品为自制的油水混合样品, 油来源是食用植物调和油. 实验装置示意如图1所示.

2.2 等离子体光谱

实验样品为去离子水和植物调和油, 《食品安全国家标准食用油(GB2716-2018)》规定植物调和油是甘油三酯(99%)、植物固醇和维生素E的混合物, 其中甘油三酯中脂肪酸占90%, 脂肪酸为饱和脂肪酸(棕榈酸、硬脂酸)和不饱和脂肪酸(油酸、亚油酸、亚麻酸)的混合物. 饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的碳氢原子个数比接近1:2, 因此油的分子式可以近似用 CH_2 表示, 油的密度约为0.92 g/mL, 水的分子式为 H_2O , 密度1 g/mL, 摩尔质量为18 g/mol. 激光聚焦在液面产生等离子体, 击穿区域分别为水、油水混合物以及纯油, 其对应的光谱如图2所示.

由图2可见, 等离子体光谱由连续光谱和线状谱组成. 前者主要由韧致辐射(自由-自由跃迁)和复合辐射(自由-束缚跃迁)产生, 是电子在其他粒子的势场中被加速或减速的结果. 线状谱是由处于不同能级的元素原子的电子, 能级间跃迁(束缚-束缚)产生, 高能级向低能级跃迁的同时会辐射具有特定波长的光子^[17]. 特征谱线强度公式^[18]如下:

$$I_k = C_i M_v \frac{A_k g_k h c}{z \lambda_k} e^{-E_k / k T_e}, \quad (1)$$

其中, C_i 是等离子体中元素的浓度, M_v 是等离子体羽流中蒸发物质的最大蒸发量(即烧蚀总质量), A_k 代表谱线的自发跃迁几率, h 是Planck常数, k 是Boltzmann常数, z 为原子配分函数, E_k 代表上层能级, T_e 是等离子体

图1 (网络版彩图)实验装置示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the experimental equipment.

图2 (网络版彩图)去离子水、油水混合物、纯油光谱图

Figure 2 (Color online) Spectrogram of deionized water, oil-water mixture, and pure oil.

中电子的温度。由式(1)可知特征光谱除了与元素的能级结构、等离子体温度等有关外,还与元素的浓度有关,因此可以以此进行元素种类的确定和定量分析。由图2可见,去离子水、油水混合物以及纯油的光谱均含有H元素的线状峰(656.28 nm)和N元素特征峰(744.23 nm),前者来源于水或油,后者来源于油或空气(空气中N₂含量很高,体积分数约为78%),所以不能仅利用这两种元素的特征峰对油水界面进行判定。对于C元素特征峰(383.33 nm),由于空气中含量极低(体积

分数约为0.04%),可仅考虑来源于油,这样就可以根据光谱中是否存在C元素特征峰对油水界面进行精确判断。

3 激光等离子体空间分布特性研究

激光等离子体的击穿范围决定了激光击穿的元素数量,进而影响激光等离子体的自由电子温度和密度以及元素特征峰的发射强度、元素特征峰比等物理量。从探测来看,激光等离子体范围会影响到油厚的测量精度,以及对油水界面位置的判断精度。基于电子温度和密度建立等离子体空间分布特性的物理模型。使用三维移动平台移动光纤探头于不同位置采集光谱数据,设油面位置为0,垂直油面往上为负,垂直油面往下为正,激光聚焦中心保持油面位置不变。

3.1 电子温度的空间分布

我们采用计算等离子体电子温度比较常用的多谱线法进行分析,该法较双谱线法精度更高,选择相同元素的多条谱线,满足下式^[19]:

$$\lg\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = -\frac{5040}{T_e}E_p + C, \quad (2)$$

其中, I 表示谱线的发射光谱强度, A 表示跃迁概率, g 表

示统计权重, E_p 表示谱线激发态能量, C 为常数. 通过 $\ln(I\lambda/gA)$ 与 E_p 所在直线的斜率, 可以求出电子温度. 本文采用 N 元素的特征谱线, 相关参数如表 1 所示, 表中数据 NIST 谱库可查.

通过表 1 数据, 根据玻尔兹曼分布图, 拟合直线求出电子温度. 得到不同聚焦位置的温度分布如图 3(a) 所示.

由图 3(a) 可知, 油面处的电子温度最高 (达到 10716 K), 垂直油面往上或往下, 电子温度逐渐降低, 同时与油面等距离 (如 -0.5 和 0.5 mm, -1 和 1 mm) 的位置, 垂直油面以上的等离子体温度略大于垂直油面以下的等离子体温度. 这种现象的成因, 一方面是等离子体中心区域能量集中, 膨胀过程中伴随着能量耗散, 而液体吸热进一步加速耗散, 造成等离子体温度下降; 另一方面是等离子体前端辐射面较大, 能量损失比后端严重, 进一步促进等离子体等温度的降低.

3.2 电子密度的空间分布

等离子体电子密度的计算主要是基于谱线的 Stark 展宽. 在发射光谱中氢元素谱线的 Stark 展宽法中 H_α 谱线具有光滑、无平顶、高强度、无自蚀现象等诸多优点, 且 Stark 展宽较大, 可以忽略 Doppler 展宽和仪器展宽, 则等离子体电子密度满足公式^[20]:

$$N_e = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2}, \quad (3)$$

其中, $\Delta\lambda_{1/2}$ 是 H_α 谱线的半高宽, N_e 是等离子体的电子密度 (cm^{-3}), $\alpha_{1/2}$ 是比例常数. 因此可以根据 $\Delta\lambda_{1/2}$, 计算出等离子体空间不同位置的电子密度, 结果如图 3(b)

表 1 N 元素光谱参数

Table 1 Spectral parameters of N element

名称	波长 (nm)	E_k (eV)	$g_k A_k$ ($\times 10^8 \text{ s}^{-1}$)
N II	399.50	21.599639	6.1
N II	444.70	23.196373	5.6
N II	463.05	21.159916	3.74
N II	500.52	23.141959	10.3
N II	567.96	20.665517	3.47
N I	744.23	21.599569	6.1

所示.

由图 3(b) 可见, 电子密度的分布与温度分布类似, 在 0.5 mm 附近达到最大值 ($2.696 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), 垂直油面向上或向下, 电子密度逐渐降低, 并且空气中密度下降速度明显快于油中. 呈现这种变化趋势的原因是高能激光脉冲辐照溶液表面, 样品吸热迅速升温、汽化, 产生等离子体, 靠近油层的粒子数浓度较空气中大得多, 由于等离子体发生溅射, 提高了空气中的粒子数密度. 等离子体在油中膨胀过程中, 温度下降迅速, 汽化范围减小, 因此等离子体电子密度最大值并没有在更深的位置 (1 mm, 1.5 mm) 取得, 且深度增加时, 电子密度快速下降.

3.3 等离子体空间分布特性模型

等离子体的电子温度和电子密度关于中心焦点区域大致呈对称分布, 且被约束在 mm 量级范围内, 因此

图 3 (网络版彩图) 等离子体沿激光方向的电子温度(a)和电子密度(b)空间分布

Figure 3 (Color online) Electron temperature (a) and electron density (b) spatial distribution of the plasma along the direction of the laser.

等离子体击穿油水介质的空间分布可以近似为椭球模型^[21,22]. 实验过程中入射激光脉冲聚焦到液面位置, 作用区域近似为半椭球区域, 激光作用于溶液表面, 激光能量被吸收, 液体被加热电离或直接电离而产生等离子体. 激光等离子体半椭球模型如图4所示, x 表示油面高度, b 表示半短轴, a 表示半长轴(实验所能测量的极限深度), 则击穿区域的油体积和水体积分别为

$$V_{\text{oil}} = \pi b^2 x - \frac{1}{3} \pi \frac{b^2}{a^2} x^3, \quad (4)$$

$$V_{\text{water}} = \frac{2}{3} \pi b^2 a - \pi b^2 x + \frac{1}{3} \pi \frac{b^2}{a^2} x^3. \quad (5)$$

激光等离子体作用下, 油水混合液面会出现油滴飞溅损失、小油滴上浮补偿, 以及油面抖动等现象. 实际实验中, 在1 Hz采样频率下, 液面轻微抖动, 会很快平复, 可忽略液面抖动对油面厚度的影响.

4 光谱特性对油厚的测定研究

随着油厚的变化, 激光等离子体击穿的范围会随着发生变化, 烧蚀的元素的数量以及元素的特征发射谱线强度会随着发生变化. 反之, 我们可以根据元素特征峰特性的变化规律来测定油层的厚度.

4.1 元素特征峰强度比测定油厚的原理

基于激光等离子体的半椭球模型, 可以得到烧蚀范围的碳原子与氢原子的元素特征峰强度比, 由此计算得到两者的浓度比. 击穿区域内, 由于碳原子全部

来源于油, 氢原子来源于油和水, 所以击穿区域碳原子与氢原子的含量比为

$$\frac{N_{\text{C}}}{N_{\text{H}}} = \frac{\frac{m_{\text{oil}}}{M_{\text{CH}_2}}}{\frac{2m_{\text{water}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{2m_{\text{oil}}}{M_{\text{CH}_2}}}, \quad (6)$$

其中, m_{oil} 和 m_{water} 分别表示烧蚀区域油和水的质量, M_{CH_2} 和 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别表示油和水的摩尔质量. 在相同实验条件下, 忽略系统带来的波动问题, 以及环境的影响, 假定每次烧蚀的体积不变, 则元素个数比就等于相应粒子的浓度比. 可表述为

$$\frac{C_{\text{C}}}{C_{\text{H}}} = \frac{\frac{\rho_{\text{oil}} V_{\text{oil}}}{M_{\text{CH}_2}}}{\frac{2\rho_{\text{water}} V_{\text{water}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{2\rho_{\text{oil}} V_{\text{oil}}}{M_{\text{CH}_2}}}, \quad (7)$$

其中, ρ_{oil} 和 ρ_{water} 分别表示击穿区域油和水的密度, V_{oil} 和 V_{water} 分别表示击穿区域油和水的体积. 由于在相同条件下采集的光谱, 光强公式中烧蚀体积不变, 在波长 λ 对应的 A_{k} , g_{k} , E_{k} (NIST谱库可查)已知, T_{e} 和 z 近似不变, 因此光强可由粒子浓度决定. 这样根据等离子体空间分布的半椭球模型可以获得C, H元素光谱特征峰强度比与油厚的关系:

$$\frac{I_{\text{C}}}{I_{\text{H}}} = K \frac{4.14 \left(\pi b^2 x - \frac{1}{3} \pi \frac{b^2}{a^2} x^3 \right)}{7 \left(\frac{2}{3} \pi b^2 a - \pi b^2 x + \frac{1}{3} \pi \frac{b^2}{a^2} x^3 \right) + 8.28 \left(\pi b^2 x - \frac{1}{3} \pi \frac{b^2}{a^2} x^3 \right)}, \quad (8)$$

其中, K 为常数, 式(8)可以用于对油层厚度的预测.

4.2 元素特征谱线的自吸收特性

在实际应用中, 直接通过元素特征峰强度比来获得油的厚度是最为方便的方法, 但光谱辐射过程中, 元素发射光谱会被基态原子所吸收, 导致谱线强度下降, 这就是所谓的自吸收效应^[23,24]. 自吸收效应会使特征谱线强度与元素浓度的正比关系出现偏差, 进而影响到油厚的表征. 在无自吸收谱线的积分强度 I_0 和测定谱线积分强度 I 满足式(9):

$$\frac{I}{I_0} = SA^{0.46}, \quad (9)$$

其中, SA 表示自吸收系数. SA 也可以表示为^[25]

图4 (网络版彩图)半椭球模型示意图

Figure 4 (Color online) Schematic diagram of semi-ellipsoid model.

$$SA = \left(\frac{2\omega_s N_e}{\Delta\lambda} \right)^{1.85}, \quad (10)$$

其中, $\Delta\lambda$ 表示谱线的洛伦兹半高宽, ω_s 表示 Stark 半宽系数, N_e 为电子密度.

由于光谱特征峰强度比存在波动性, 因此可以通过对 C 和 H 特征谱线的自吸收波动情况进行研究, 分析数据得到 SA , 其中最大的自吸收系数记作 SA_{Max} , 则 SA

与 SA_{Max} 比值为

$$\frac{SA}{SA_{\text{Max}}} = \left(\frac{n_e}{n_{e-\text{Max}}} \right)^{1.85}. \quad (11)$$

在近似等离子体光学薄条件下, $SA_{\text{Max}} \approx 1$, 考虑到选定峰自吸收现象的存在, 令 C 和 H 的自吸收系数分别表示为 SA_C 和 SA_H , 修正后的强度比满足

$$\frac{I_{C_0}}{I_{H_0}} = K \left(\frac{SA_H / SA_{H-\text{Max}}}{SA_C / SA_{C-\text{Max}}} \right)^{0.46} \frac{4.14 \left(\pi b^2 x - \frac{1}{3} \pi \frac{b^2}{a^2} x^3 \right)}{7 \left(\frac{2}{3} \pi b^2 a - \pi b^2 x + \frac{1}{3} \pi \frac{b^2}{a^2} x^3 \right) + 8.28 \left(\pi b^2 x - \frac{1}{3} \pi \frac{b^2}{a^2} x^3 \right)}. \quad (12)$$

基于式(10), 得到不同油厚的 C 和 H 谱线的自吸收变化, 如图 5 所示.

由图 5 可见, C 谱线的自吸收系数随油厚呈现先增大后平衡的趋势, 这主要是由水和油的折射率差异引起的^[26]. 在相同条件激光脉冲作用下, 水的折射率(约 1.33)比油(约 1.47)略低, 所以击穿体积略大, 等离子体边缘基态粒子数较多, 自吸收会更加明显. 而随着油厚的逐渐增大, 等离子体体积减小, 蒸发量减小, 但同时高能态粒子数增加, 从而自吸收逐渐减弱. 当油厚接近击穿油层的临界值时, 烧蚀体积也趋于最小, 自吸收拟合曲线区域平稳. 相比于 C 峰的自吸收越来越小的变

化趋势, H_α 线具有良好的谱线线型, 自吸收变化很小, 基本趋于常数. 这是因为在相同原子组态下, H_α 线的总角动量较小(656.28, 1/2-1/2), 因此跃迁谱线的自吸收相对较小, 并且激光器能量抖动影响相对较弱^[27]. 随着油厚的增加, 烧蚀体积和基态粒子数的减小, 也会进一步减小 H_α 谱线的自吸收效应.

4.3 实验验证

实验采用焦距为 7.5 cm 的聚焦透镜, 油面厚度每间隔 15 μm 采集 50 组有效数据, 并进行自吸收修正, 得到 I_C/I_H 随油厚变化的图像, 如图 6 所示.

由图 6 可见, 随着油面厚度的增加, I_C/I_H 逐渐增大

图 5 (网络版彩图) C 和 H 元素特征峰的自吸收随油厚波动图

Figure 5 (Color online) The self-absorption wave diagram of characteristic peaks of C and H elements with oil thickness.

图 6 (网络版彩图) I_C/I_H 与油层厚度的变化规律

Figure 6 (Color online) Variation of I_C/I_H with oil thickness.

并最终趋于稳定, 油厚从420 μm 开始, I_C/I_H 围绕1.933波动变化, 因此实验检测的极限深度 $a=420 \mu\text{m}$. 根据式(12), 当油厚 x 为 a 时, I_C/I_H 达到最大值1.933, 可以计算得到 K 约为3.65, 这就可以根据式(12)得到油厚随 I_C/I_H 变化的规律. 相同油厚时, I_C/I_H 数据点绝大部分位于理论模拟曲线左侧, 即实验值小于理论值, 但随着油厚接近击穿的极限深度时, 实验值与理论值趋近一致, 这是因为随着油面厚度的增加, 烧蚀体积内的C粒子浓度逐渐增加, H粒子浓度逐渐降低, 最终烧蚀区域只有油存在, 此时开始 I_C/I_H 达到最大值, 并在一定范围波动变化. I_C/I_H 随着油厚的增加上升速度越来越慢, 主要是因为, 油厚的体积的增加量在单位步长(15 μm)内逐渐减小, 即每次增加的厚度内油的C粒子含量降低, 相应的误差和相对误差如图7所示.

由图7(a)可见, I_C/I_H 随油厚增加的误差(误差为测量值与理论值之差), 绝大部分测量值小于理论值, 并且在375 μm 处误差达到最大值(约-0.35), 当油层厚度接近击穿的极限深度时, 测量值与理论值基本相同. 以上变化规律的成因: 一方面液体表面张力使液面中心区域的厚度略低于容器内壁, 且激光作用往往伴随着液面烧蚀损耗, 这也会导致实际油面厚度小于理论厚度, 从而导致 I_C/I_H 的实验值小于理论值; 另一方面激光等离子体伴随着冲击波的作用, 液面产生溅射以及冲击导致油层击散在水中形成小油滴, 也会使实际油厚减小. 小油滴密度小于水, 会缓缓上浮, 这虽对油层有填补作用, 但这种填补效应总体上小于油滴的损耗, 以及表面张力的影响. 由图7(b)可见, 在油层较薄时

(15 μm)相对误差出现了极大值, 这是因为油层较薄时 I_C/I_H 的理论值(0.103)极小, 所以测量值很小(约0.132)时也会出现极大的相对误差. 随着油厚的增加, 相对误差均匀分布, 且总体小于20%, 这说明了检测的准确性和可信度很高. 当油厚接近极限深度时, 激光烧蚀和冲击波作用对油厚的改变量减小直至消失, 测量值趋近于理论值, 因此相对误差迅速减小并趋于0.

5 结论

本文首先研究了等离子体的电子密度和电子温度的空间分布特性, 并以此建立了描述等离子体空间分布的半椭球模型; 对等离子体光谱的分析研究, 实现了油水界面的位置确定以及在等离子体击穿范围内油厚的测定. 得到的主要结论如下.

(1) 等离子体电子温度和电子密度在空间上近似满足椭球分布, 因此在焦点位置可以运用半椭球模型进行实验分析. 用矫正后的强度比进行实验研究, 得到总体小于20%的相对误差. C峰和H峰的自吸收分布波动小, 因此为了在实际检测中提高效率, 用实际光谱特征峰的积分强度代替矫正后的光谱积分强度.

(2) LIBS技术运用于油水分离界面检测, 根据水和油的光谱特性, 依据油的特征峰C峰(383.33 nm)存在与否, 精确判断油面是否分离完全. 在极限深度以内(小于1 mm), 可以对油面厚度进行估测. 此外, 本文还分析了测量值与理论值的误差分布规律以及成因. 本实验对实际检测具有很好的指导意义.

图7 误差与相对误差随厚度分布. (a) 误差; (b) 相对误差

Figure 7 Error and relative error distribution with thickness. (a) Error; (b) relative error.

参考文献

- Shan N, Yang Y P, Wang X L. Application of GMS software in simulation evaluation of groundwater pollution caused by crude oil leakage (in Chinese). *Ground Water*, 2017, 39: 74–78 [陕宁, 杨永鹏, 王晓林. GMS软件技术在原油泄漏对地下水污染状况模拟评价中的应用. *地下水*, 2017, 39: 74–78]
- Zhu H Y, Zhou M. Air flotation method in the treatment of oily wastewater application of its progress. *Adv Mater Res*, 2014, 971-973: 2044–2047
- Ansari N, Hassanshahian M, Ravan H. Study the microbial communities' changes in desert and farmland soil after crude oil pollution. *Int J Environ Res*, 2018, 12: 391–398
- Gupta R K, Dunderdale G J, England M W, et al. Oil/water separation techniques: A review of recent progresses and future directions. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 16025–16058
- Wigger S, Füber H J, Fuhrmann D, et al. Quantitative two-dimensional measurement of oil-film thickness by laser-induced fluorescence in a piston-ring model experiment. *Appl Opt*, 2016, 55: 269–279
- Guan L C, Ding J X, Du L, et al. Spectroscopic imaging ellipsometry for thin film detection on uniaxial crystal. In: *Proceedings of SPIE Fifth International Conference on Optical and Photonics Engineering*. Singapore: SPIE Conference Series, 2017. 1044921
- Kukhtarev N, Kukhtareva T, Gallegos S C. Holographic interferometry of oil films and droplets in water with a single-beam mirror-type scheme. *Appl Opt*, 2011, 50: B53
- Abdul-Wahab S. *In situ* device for detection of oil spill in seawater. *Electroanalysis*, 2006, 18: 2148–2152
- Brown C E, Fingas M F. Development of airborne oil thickness measurements. *Mar Pollution Bull*, 2003, 47: 485–492
- Notingher I, Imhof R E, Xiao P, et al. Spectral depth profiling of arbitrary surfaces by thermal emission decay—Fourier transform infrared spectroscopy. *Appl Spectrosc*, 2003, 57: 1494–1501
- Peterson J P, Peterson R B. Laser triangulation for liquid film thickness measurements through multiple interfaces. *Appl Opt*, 2006, 45: 4916–4926
- Lu Q N, Ge B Z, Yao W D, et al. A method for measuring the thickness of transparent oil film on water surface using laser trigonometry. *Opt Lasers Eng*, 2011, 49: 13–15
- Ahmad H, Yasin M, Thambiratnam K, et al. Fiber optic displacement sensor for micro-thickness measurement. *Sens Rev*, 2012, 32: 230–235
- Jannesar M, Jafari G R, Farahani S V, et al. Thin film thickness measurement by the conductivity theory in the framework of Born approximation. *Thin Solid Films*, 2014, 562: 372–376
- Wu D, Lü Q N, Ge B Z. Development of oil film thickness sensor based on buoy (in Chinese). *Chin J Laser*, 2014, 41: 0108004 [吴頔, 吕且妮, 葛宝臻. 浮标式油膜厚度测量传感器的研制. *中国激光*, 2014, 41: 0108004]
- Fortes F J, Moros J, Lucena P, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal Chem*, 2013, 85: 640–669
- Birmingham T, Dawson J, Oberman C. Radiation processes in plasmas. *Phys Today*, 1969, 22: 103–107
- Sabsabi M, Cielo P. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization. *Appl Spectrosc*, 1995, 49: 499–507
- Wang Z, Qiu D R, Tao G Y, et al. Study of fundamental parameters of inductively coupled plasma with slurry nebulization—I. Excitation temperature determination (in Chinese). *Spectrosc Spect Anal*, 2009, 29: 793–796 [汪正, 邱德仁, 陶光仪, 等. 悬浮液雾化进样感耦等离子体基本参数研究—I. 等离子体激发温度测定. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29: 793–796]
- Kepple P, Griem H R. Improved stark profile calculations for the hydrogen lines H_{α} , H_{β} , H_{γ} , and H_{δ} . *Phys Rev*, 1968, 173: 317–325
- Lin Z X, Chen B, Wu J Q, et al. Study on the electron density distribution of laser-induced air plasmas (in Chinese). *Spectrosc Spect Anal*, 2007, 27: 18–22 [林兆祥, 陈波, 吴金泉, 等. 激光大气等离子体的电子密度空间分布特性研究. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27: 18–22]
- Wang Y W, Wang L F, Deng X B, et al. Ellipsoidal time and space model for femtosecond laser-induced optical breakdown in water (in Chinese). *Chin J Lasers*, 2008, 35: 53–56 [王亚伟, 王立峰, 邓晓斌, 等. 飞秒激光诱导水光学击穿椭球体模型. *中国激光*, 2008, 35: 53–56]
- Cowan R D, Dieke G H. Self-absorption of spectrum lines. *Rev Mod Phys*, 1948, 20: 418–455
- El Sherbini A M, El Sherbini T M, Hegazy H, et al. Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced

- breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochim Acta Part B-Atomic Spectr*, 2005, 60: 1573–1579
- 25 Zhang L, Sun Y, Hou J J, et al. Investigation and performance evaluation of optically thin laser-induced breakdown spectroscopy without self-absorption (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2017, 47: 62–69 [张雷, 孙颖, 侯佳佳, 等. 无自吸收效应的光学薄激光诱导击穿光谱研究与性能评估. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2017, 47: 62–69]
- 26 Vogel A, Noack J, Hüttman G, et al. Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues. *Appl Phys B*, 2005, 81: 1015–1047
- 27 Xu S N, Duan W Z, Ning R B, et al. Study on self-absorption properties in laser induced breakdown spectroscopy from copper sample (in Chinese). *Spectrosc Spect Anal*, 2016, 36: 1175–1179 [徐送宁, 段文钊, 宁日波, 等. 激光诱导击穿铜特征谱线自吸收特性研究. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36: 1175–1179]

Study on the plasma spatial distribution characteristics of laser-induced breakdown on the oil-water interface

MEN JinLiang¹, WANG Rui², FENG GuoYing¹, HAN JingHua^{1*}, HE QiuXiang¹,
LIU Kai¹ & YU Qiao¹

¹ College of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
² Realnm New Materials & Technology Limited Company, Wuxi 214000, China

The technology of oil-water separation is very important for the improvement of water resources and environment. The detection of oil-water interface characteristics is one of the key requirements of the technology. In this paper, the laser plasma spectroscopy is used to detect the oil-water interface, and the theoretical research and verification are carried out. The spatial distribution characteristics of plasma electron temperature and electron density are experimentally studied. The semi-ellipsoid model of laser plasma spatial distribution is proposed, combined with the laser focusing characteristic. The position of oil-water interface was determined by the laser-induced plasma spectroscopy based on the difference of element luminescent characteristics. According to the relationship between the intensity of spectral lines and the concentration of elements, the relationship between the intensity of characteristic spectral lines and the number of elements is obtained based on the semi-ellipsoid model. Furthermore, the relationship between the intensity ratio of characteristic elements and the thickness of the oil film is studied, and the spectral measurement of oil layers with different thickness is realized. In this paper, the law of the self-absorption effect of C and H elements with the thickness of the oil film is analyzed, and the rationality of the direct judgment of oil film thickness by the relative strength ratio of the characteristic elements of the detection spectrum signal is verified. According to the intensity ratio of spectral lines, the scatter distribution of oil thickness, and the simulation curve, the variation rule of experimental error with oil thickness are obtained. The relative error is less than 20%, which also verifies the reliability of the method.

oil-water interface, laser-induced breakdown spectroscopy, semi-ellipsoid model, electron temperature, electron density, self-absorption

PACS: 32.30.Jc, 42.62.Fi, 52.25.Tx

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0421](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0421)