

文章编号: 0258-7025(2006)09-1190-05

## AlCl<sub>3</sub> 水溶液的激光诱导击穿光谱研究

王传辉<sup>1</sup>, 戴琳<sup>2</sup>, 张先燧<sup>1</sup>, 姚关心<sup>1</sup>, 季学韩<sup>1</sup>, 凤尔银<sup>1</sup>, 郑荣儿<sup>2</sup>, 崔执凤<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 安徽师范大学原子与分子物理研究所, 安徽 芜湖 241000; <sup>2</sup> 中国海洋大学光学光电子实验室, 山东 青岛 266071)

**摘要** 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术已成功地对固体样品和气相样品中的重金属痕量元素进行了定性或半定量分析。为对液体基质的重金属元素进行痕量分析, 使用实验中容易实现的单脉冲激光诱导击穿光谱技术, 测定了AlCl<sub>3</sub>水溶液的激光诱导击穿光谱。系统地研究了溶液中Al原子激光诱导击穿光谱信号的时间演化特性、激光能量对激光诱导击穿光谱信号的影响和激光诱导击穿光谱用于液体中AlCl<sub>3</sub>痕量分析的检测限。实验结果表明, 此方法所适用的激光能量比前人所做实验的激光能量小, 只需50 mJ左右, 这使得实验条件更容易得到满足, 同时得到了一个较高的液体样品的激光诱导击穿光谱信号检测限。实验还表明, 液体激光诱导击穿光谱信号存在特有的时间演化特性, 其激光诱导击穿光谱信号的寿命相对于固体样品激光诱导击穿光谱信号来说比较短, 只有30 ns左右, 同时激光诱导击穿光谱信号强度上升和衰减也比较迅速。

**关键词** 激光物理; 时间演化特性; 激光诱导击穿光谱; AlCl<sub>3</sub> 溶液; 检测限

中图分类号 O 433.5<sup>+</sup>4 文献标识码 A

## Investigation on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of AlCl<sub>3</sub> Water Solution

WANG Chuan-hui<sup>1</sup>, DAI Lin<sup>2</sup>, ZHANG Xian-yi<sup>1</sup>, YAO Guan-xin<sup>1</sup>,  
JI Xue-han<sup>1</sup>, FENG Er-yin<sup>1</sup>, ZHENG Rong-er<sup>2</sup>, CUI Zhi-feng<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Atomic and Molecular Physics, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China )  
(<sup>2</sup> Optics and Optoelectronics Laboratory, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266071, China )

**Abstract** The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique has been successfully employed for qualitative and semi-quantitative elemental analysis of trace heavy metal element in solid samples and gas samples. To make an analysis of the heavy metal trace element in liquid, the LIBS of the AlCl<sub>3</sub> solution was measured with the single pulse LIBS technique applied flexibly in experiment. The time revolution properties of the Al LIBS signal in the solution, the dependence of the LIBS signal on the laser energy, and the detection limit of the LIBS technique were also investigated. The experimental result showed that the laser energy suitable for this experiment is approximately 50 mJ and lower than that reported in previous experiments. With this easy realizable experiment, a higher detection limit of the LIBS in liquid samples was obtained. The result also showed that there are peculiar time revolution properties of the LIBS signal in liquid. The lifetime of LIBS signal in liquid samples was shorter than that in solid samples, about 30 ns. Meanwhile, the LIBS signal intensity increased and decreased quickly, only lasting several ns.

**Key words** laser physics; time revolution property; laser-induced breakdown spectroscopy; AlCl<sub>3</sub> solution; detection limit

收稿日期: 2006-04-26; 收到修改稿日期: 2006-06-12

基金项目: 安徽省原子与分子物理重点学科建设基金、教育部科技研究重点项目和安徽省教育厅自然科学基金(2001KJ116ZD)资助课题。

作者简介: 王传辉(1980—), 男, 安徽来安人, 安徽师范大学硕士研究生, 主要从事激光光谱和分子光谱的理论和实验研究。E-mail: wch97wj@163.com

导师简介: 崔执凤(1963—), 男, 安徽桐城人, 安徽师范大学教授, 主要从事原子与分子物理研究。  
E-mail: zfcui@mail.ahnu.edu.cn

## 1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是利用激光束聚焦入射样品表面产生激光等离子体,对等离子体中原子和离子的发射谱进行分析。在近 20 年里,由于这项技术所具有的潜在高灵敏度、对分析样品具有极小的破坏性以及可用于远程测量等特点,已引起人们的广泛关注<sup>[1~5]</sup>,这使得激光诱导击穿光谱在固体、气体和液体基质的痕量分析中得到广泛应用。目前,激光诱导击穿光谱多用于固体样品和气相样品中的重金属元素的定性或半定量分析等多方面工作<sup>[6~9]</sup>。

鉴于激光诱导击穿光谱技术在固体样品痕量分析上得到的广泛应用,并且该技术用激光作为光源,激光具有很高的强度和功率密度,因此使人很容易想到把该技术应用到液体样品的痕量分析中。A. De Giacomo 等使用双脉冲激光作用于海水的内部<sup>[10]</sup>,激光诱导击穿光谱信号用光纤收集传送到单色仪和 CCD,当能量达到 100 mJ 时探测到了 Na 原子激光诱导击穿光谱信号,其强度与大气环境下探测固体样品的激光诱导击穿光谱信号相当。然而,单脉冲激光方法对液体的研究鲜有报道,对于液体样品而言,激光诱导击穿光谱技术所要解决的关键性问题是探测的灵敏度和稳定性,水溶液内单脉冲激光方法产生的激光诱导击穿光谱信号灵敏度和稳定性远低于固体样品中的情形,因此需要研究不同于固体样品的实验技术以提高探测灵敏度和稳定性,实现对液体样品中微量元素的实时定量分析。

为了探测水溶液中的重金属元素,B. Charfi 等通过把单脉冲激光直接聚焦垂直作用在容器中的液体表面<sup>[11]</sup>,激光诱导击穿光谱信号用光纤收集传送到光谱仪和 ICCD,激光能量达到 180 mJ 时可以探测到激光诱导击穿光谱信号。这种方法的困难之处在于,当激光作用液面时,液面产生激波,降低了实验的重复性,所以他们使用了频率为 0.2 Hz 的激光以减小激波对实验的影响。另外,为了减小液体溅射对激光诱导击穿光谱信号的吸收,光纤从液面上 60°角方向收集激光诱导击穿光谱信号。A. De Giacomo 等将激光束直接聚焦到  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiF}$  等液体内部<sup>[12]</sup>,再收集等离子体信号。当激光能量达到 400 mJ 时可以探测到激光诱导击穿光谱信号,但因为在液体内部等离子体形成后冷却得较快,在连续背景光谱衰减之前离子与电子已经复合成了中性原子,所以实验只检测到了样品中中性金属元素

的原子谱线,离子谱线未能观测到。另外,这种方法用于有颜色或浑浊的溶液时,激光诱导击穿光谱信号的检测限较低,同时等离子体热效应所产生的气泡对入射激光束和等离子体信号都有散射作用,直接影响信号的强度。

本文使用单脉冲激光技术,测定了  $\text{AlCl}_3$  水溶液的激光诱导击穿光谱,系统地研究了溶液中 Al 原子激光诱导击穿光谱信号的时间演化特性、激光能量对激光诱导击穿光谱信号的影响和激光诱导击穿光谱用于液体中  $\text{AlCl}_3$  痕量分析的检测限。

## 2 实验装置

实验装置简图如图 1 所示。液体样品放置于一较大容器内,容器下端出口与一带微孔的软管相连,液体流速可以通过软管的微调控制。激光光源为 Nd:YAG 激光(Quanta Ray),输出波长为二倍频 532 nm,激光脉宽为 8 ns,频率为 10 Hz,单脉冲能量在 0~400 mJ 范围内可变。激光经焦距为 10 cm 的透镜聚焦水平垂直入射到液柱上,该透镜可在沿激光束方向平行移动。在与激光束垂直方向上,激光等离子体的发射信号经焦距为 7 cm 的成像透镜成像于双光栅单色仪的入射狭缝处,成像透镜置于可三维移动的调整架上。双光栅单色仪的光栅为 1200 lines/mm,分辨率极限为 0.01 nm。在聚焦透镜后面和成像透镜前面各放置一个小孔光阑,以减少液体溅射对透镜的影响。光电倍增管(R376)的高压在 0~1200 V 范围内可调,光电倍增管的输出信号由 Boxcar(SR250)平均后,可在示波器上观察,并由计算机记录。在实验过程中 Boxcar 和示波器由 YAG 激光的 Q 开关外触发。实验样品  $\text{AlCl}_3$  溶液是用蒸馏水和  $\text{AlCl}_3$  按一定的比例配制而成的。

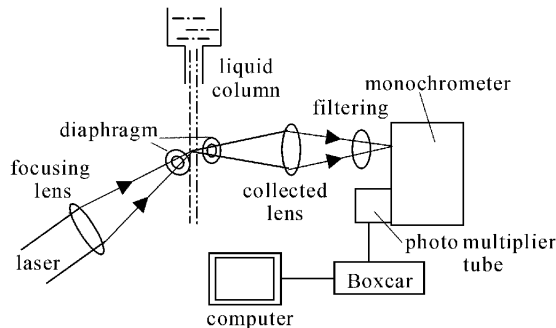


图 1 实验装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

### 3 实验结果

实验中单脉冲激光能量为 45 mJ, Boxcar 延时 134 ns, 门宽 40 ns 时实验测得波长范围在 300~405 nm 的 Al 元素激光诱导击穿光谱如图 2 所示。在此范围内, 观测到四条 Al 谱线: Al (I) 308.20 nm, Al(I) 309.20 nm, Al(I) 394.40 nm, Al (I) 396.10 nm。

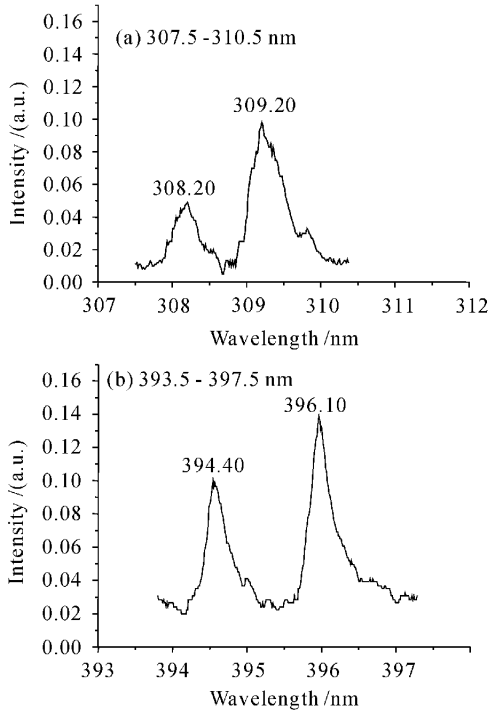


图 2 Al 元素在 300~405 nm 区域内的激光诱导击穿光谱

Fig. 2 LIBS spectra of Al at the range of 300~405 nm

#### 3.1 激光诱导击穿光谱信号的时间演化特性

激光入射液体样品表面, 很快形成激光等离子体, 并迅速衰减, 在等离子体形成的初期可以观测到很强的连续发射谱, 它们以背景光的形式存在, 随着时间的推移, 连续背景信号快速衰减, 等离子体发射出锐利的原子谱线。因此我们在实验过程中, 选择了恰当的延时, 利用背景光的时间衰减特性使原子光谱信号得以优化, 以提高信号与背景的信号强度比, 获得最佳条件来提高激光诱导击穿光谱技术分析痕量元素的灵敏度, 从而提高它的检测限。

当 Boxcar 的取样门宽为 40 ns, 激光能量为 45 mJ, 单色仪扫描速度为 1 nm/min, 延时从 100~200 ns 范围内变化时, 实验测得了 Al (I) 394.40 nm, Al(I) 396.10 nm 两条激光诱导击穿光谱信号强度的变化, 实验结果如图 3 所示。

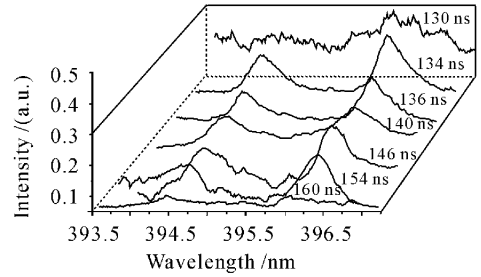


图 3 Al 元素 394.40 nm 和 396.10 nm 谱线的时间演化特性

Fig. 3 Time evolution property of Al at 394.40 nm and 396.10 nm spectral lines

由图 3 可见, 液体激光诱导击穿光谱信号在延时小于 130 ns 时原子谱线淹没在连续背景光中, 不能形成可分辨的特征谱线, 且噪声也比较大。随着延时的增加, 背景信号逐渐变弱, 痕量元素的激光诱导击穿光谱信号从背景光中冒出来而变得比较明显, 且激光诱导击穿光谱信号与背景信号的比 (S/B) 在 134 ns 附近最大。当延时增大到 154 ns 时, 尽管背景信号始终较弱, 但激光诱导击穿光谱信号也随之减小。当激光诱导击穿光谱在延时大于 160 ns 时, 不能得到可观测的激光诱导击穿光谱信号。

实验结果表明, 液体激光诱导击穿光谱信号存在特有的时间演化特性。液体激光诱导击穿光谱信号的寿命相对于固体样品激光诱导击穿光谱信号来说比较短, 只有 30 ns 左右, 而固体激光诱导击穿光谱信号寿命可达十几个微秒。另外由图 3 分析可得, 和固体样品激光诱导击穿光谱信号相比较, 液体样品激光诱导击穿光谱信号上升得较快, 从 130~134 ns 仅经过 4 ns 就上升到最大, 而此时可以看出连续背景信号衰减得也比较迅速, 使得 S/B 比顿时增大, 并随着时间的推移始终保持一个较高的 S/B 比。同时可以看出, 液体样品激光诱导击穿光谱信号衰减时也比较快, 从 154~160 ns 仅经过 6 ns 就迅速衰减淹没在连续背景信号中。而固体样品的激光诱导击穿光谱信号不仅在上升时比较慢, 在到达峰值之后, 激光诱导击穿光谱信号存在的时间为十几个微秒。由此可见, 液体样品中激光诱导击穿光谱信号与固体样品中激光诱导击穿光谱信号有着显著差异。

#### 3.2 激光能量对激光诱导击穿光谱的影响

激光能量对激光诱导击穿光谱信号强度有重要影响, 我们测定了不同激光能量下液体样品中 Al 元素的激光诱导击穿光谱信号强度, 如图 4 所示, 实

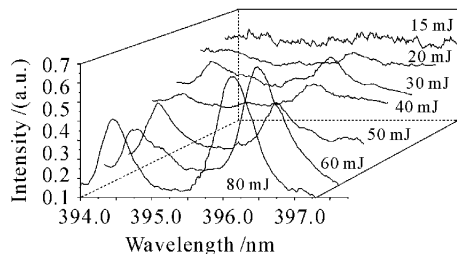


图 4 在不同激光能量下 Al 元素的谱线强度  
Fig. 4 Spectral line intensity of Al at different laser energies

验延时为 134 ns, 门宽为 40 ns。

实验发现, 在激光能量小于 15 mJ 时, 原子谱线淹没在背景光中, 不能形成可观测的激光诱导击穿光谱信号, 而且噪声也比较大。随着激光能量的增加, 激光诱导击穿光谱信号逐渐变强, 背景信号逐渐变弱, 且 S/B 比逐渐变高。当能量增加到 30 mJ 时, 噪声明显减小, 同时痕量元素的发射谱线从背景光中冒出来而变得较明显。当能量增大到 60 mJ 以后, 背景信号较弱, 激光诱导击穿光谱信号明显变大, 但激光诱导击穿光谱信号的增幅变小。

实验结果表明, 在激光能量小于 60 mJ 范围内, 激光能量对液体样品激光诱导击穿光谱信号有着显著的影响, 随着激光能量的增大, 激光诱导击穿光谱信号逐渐增大, S/B 比逐渐变高。相反, 在激光能量增加到大于 60 mJ 以后, 液体样品激光诱导击穿光谱信号强度随激光能量增大而增强的幅度减少, 但始终有着较高的 S/B 比。所以在本次实验中, 所适用的激光能量只在 50 mJ 左右, 和前人所做的实验相比较要小得多, 这使得实验条件更容易得到满足。

### 3.3 液体激光诱导击穿光谱信号的检测限

我们配制不同浓度的  $\text{AlCl}_3$  液体, 通过测定 Al (I) 394.40 nm, 396.10 nm 谱线的相对强度, 确定  $\text{AlCl}_3$  液体激光诱导击穿光谱信号的检测限。

实验中, 利用上面得到的最佳实验条件(激光能量为 45 mJ, 延时为 134 ns, 门宽为 40 ns)来探测液体样品激光诱导击穿光谱信号。图 5 是质量分数在  $16000 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$  范围内变化时, 实验测定的 Al(I) 394.40 nm, Al(I) 396.10 nm 两条谱线的强度。

由图 5 可见, 随着液体质量分数的减小, 液体样品激光诱导击穿光谱信号逐渐变弱, 背景信号也变弱, 且 S/B 比也逐渐变小。当质量分数减小到  $1000 \times 10^{-6}$  时, 痕量元素的发射谱线仍然可以明显

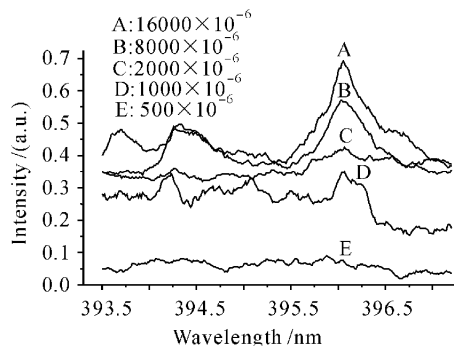


图 5 不同质量分数下 Al(I) 394.40 nm, Al(I) 396.10 nm 谱线的强度

Fig. 5 Spectral line intensity of Al(I) at 394.40 nm and 396.10 nm with different concentrations

看出, 但 S/B 比较小。当质量分数减小到  $500 \times 10^{-6}$  以后, 尽管背景信号较弱, 但激光诱导击穿光谱信号不具有可探测的强度。

实验结果表明, 在激光能量为 45 mJ 时, 液体激光诱导击穿光谱信号探测达到了较高的检测限, 已经和 A. De Giacomo 等实验达到的检测限相当<sup>[12]</sup>。由此可以推测, 若进一步优化实验方案, 可以得到一个更高的激光诱导击穿光谱信号检测限。

## 4 结 论

本文对已知  $\text{AlCl}_3$  液体光谱的时间演化特性、激光能量对激光诱导击穿光谱信号的影响和激光诱导击穿光谱用于液体中  $\text{AlCl}_3$  痕量分析的检测限等进行了实验研究, 结果表明, 获得  $\text{AlCl}_3$  液体样品激光诱导击穿光谱信号的最佳条件为: 延时在 134 ns 附近, 信号取样门宽为 40 ns, 激光能量为 45 mJ。实验检测到了  $\text{AlCl}_3$  液体样品中金属元素的原子发射谱线, 因为液体样品激光诱导击穿光谱信号形成后冷却得较快, 离子谱线未能观测到, 而 Cl 原子在 300~405 nm 光谱范围内不具有可观测强度的发射谱线, 因此在本实验中未涉及。和前人的实验相比较, 我们实验时使用的激光能量要小得多, 同时得到了一个较高的液体样品激光诱导击穿光谱信号检测限。进一步优化实验方案(如合理简便的样品流动、探测器灵敏度、信噪比的提高、激光能量的适当增加), 激光诱导击穿光谱技术的检测限可以得到进一步提高, 这也是我们以后要进一步研究的主要内容。

另外, 实验结果表明液体样品中的激光诱导击穿光谱特性与固体样品中的激光诱导击穿光谱相比

有着自己的显著特点。液体样品中痕量元素的发射谱线寿命比较短,只有几十个纳秒,这比固体样品中的寿命短得多,且激光诱导击穿光谱信号强度上升和衰减时都比较迅速。实验中由于激光与液柱相互作用时,液体的溅射对液体样品激光诱导击穿光谱信号的影响较大,所以信号的稳定性有待进一步提高,以提高检测限。

### 参 考 文 献

- 1 S. Rosenwasser, G. Asimellis, B. Bromley *et al.*. Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS [J]. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, **56**(6):707~714
- 2 S. Palanco, J. M. Baena, J. J. Laserna. Open-path laser-induced plasma spectrometry for remote analytical measurements on solid surfaces [J]. *Spectrochim Acta, Part B*, 2002, **57**(3):591~599
- 3 Zheng Xianfeng, Li Chunyan, Zhang Jin *et al.*. An investigation on the property of laser induced breakdown spectroscopy in Cu-Pb alloy [J]. *Chinese J. Atomic and Molecular Physics*, 2004, **21**(Suppl.):101~103  
郑贤锋,李春燕,张 瑾 等. 铅黄铜合金中激光诱导击穿光谱特性的实验研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2004, **21**(增刊):101~103
- 4 Song Yizhong, Li Liang. Time distribution of the continuum radiation in the plasma induced by laser ablating Al [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(4):404~409  
宋一中,李 亮. 激光诱导 Al 等离子体连续辐射的时间分布[J]. *光学学报*, 2001, **21**(4):404~409
- 5 Zheng Xianfeng, Yang Rui, Tang Xiaoshuan *et al.*. An investigation on the electron and ion property of the laser produced plasma under additional static electricity field [J]. *Chinese J. Atomic and Molecular Physics*, 2002, **19**(1):1~5  
郑贤锋,杨 锐,唐晓闫 等. 外加静电场下激光诱导等离子体电子、离子特性的实验研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2002, **19**(1):1~5
- 6 F. Capitelli, F. Colao, M. R. Provenzano *et al.*. Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Geoderma*, 2002, **106**(1-2):45~62
- 7 S. Yalcin, D. R. Crosley, G. P. Smith *et al.*. Influence of ambient conditions on the laser air spark [J]. *Appl. Phys. B*, 1999, **68**(1):121~130
- 8 Zhang Yanhui, Song Yizhong, Wang Xiangtai. Investigation on time-and space-evolution of the resonance double lines of aluminium in laser induced plasma [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(1):28~34  
张延惠,宋一中,王象泰. 激光诱导等离子体中 Al 原子共振双线时空演化的实验研究[J]. *光学学报*, 1999, **19**(1):28~34
- 9 Tang Xiaoshuan, Li Chunyan, Zhu Guanglai *et al.*. Experimental investigation on the electron density and electron temperature of laser induced Al plasmas [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6):687~692  
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
- 10 A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao *et al.*. Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater; basic aspects and analytical approach [J]. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, **59**(9):1431~1438
- 11 B. Charfi, M. A. Harith. Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2002, **57**(7):1141~1153
- 12 A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. Depascale. Single pulse-laser induced breakdown spectroscopy in aqueous solution [J]. *Appl. Phys. A*, 2004, **79**(4-6):1035~1038