

文章编号: 0258-7025(2008)03-0445-03

利用激光击穿光谱探测模拟体液

吴金泉 张文艳 邵秀琴 林兆祥 刘向明

(中南民族大学激光光谱应用实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要 应用激光击穿光谱法(LIBS)探测了体液中各种物质的含量。脉冲 Nd:YAG 激光器产生的波长 1064 nm 的激光束(脉宽 10 ns, 重复频率 10 Hz, 激光能量约 300 mJ)经凸透镜聚焦后, 击穿模拟体液(质量分数为 10% 葡萄糖和 0.9% NaCl 的混合水溶液)产生激光等离子体, 利用中阶梯光谱仪和像增强 CCD(ICCD)探测其光谱信号, 开展相应的激光击穿光谱研究。实验结果表明应用激光击穿光谱的技术完全可以同时检测出溶液中的有机物(葡萄糖)和金属离子, 而且金属离子的检测灵敏度明显优于有机物, 各待测物质的特征谱线强度与其含量存在指数关系。该方法为体液中微量元素的精确测量提供了实验依据。

关键词 光谱学; 光谱分析; 激光击穿光谱; 葡萄糖溶液; NaCl 溶液

中图分类号 O 657.38; TN 247 **文献标识码** A

Simulated Body Fluid by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Wu Jinqun Zhang Wenyan Shao Xiuqin Lin Zhaoxiang Liu Xiangming

(Laser Spectroscopy Application Laboratory, South-Central University for Nationalities, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract A new method of detecting body fluid is brought forward by studying the laser-induced spectroscopy (LIBS). The sample solution, which is comprised of 10% glucose and 0.9% NaCl, is broken-down by focusing the 1.064 μm Nd:YAG laser beam (energy ~ 300 mJ, frequency 10 Hz, pulse width ~ 10 ns). And the plasmas spectra are collected by an experimental setup including echelle spectrograph and ICCD. The experimental results show that the organic matter (as glucose) and metal elements can be synchronously analyzed by LIBS and the metal elements are more sensitive than the organic matter. The results also indicate that there is the exponential relation between the intensities of characteristic spectra and concentration. These results provide some experimental evidences for extending this method to be a new way of accurately detecting trace element in body fluid.

Key words spectroscopy; spectral analysis; laser-induced breakdown spectroscopy; glucose solution; NaCl solution

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是利用激光与物质作用产生的等离子体光谱进行实时、快速探测的一种新方法, 目前已广泛应用于环境污染监测^[1-4]、燃烧、冶金领域^[5], 同时也在皮肤和骨骼测量^[6]、古艺术品鉴定^[7]等领域常见报道, 在癌症早期诊断^[8]、运动员服用兴奋剂检测^[9]等方面也有相关的研究。

目前在临床医疗体液(如血液)中各种成分的检测多采用化学分析的方法, 一般都需要预处理, 而且不能同时检测特定的大分子有机物和多种微量甚至痕量金属元素。而激光击穿光谱技术的实验对象不

需要进行预处理, 分析方便, 研究对象再污染的概率很小, 所需的量也很小, 能同时对多种物质进行分析, 实现真正的快速分析。用激光诱导击穿光谱同时检测人体体液中各种有机物和各种金属离子(特别是微量元素)的含量, 作为发展现有体液检测技术的一种有益补充。本文作为初步尝试, 针对由葡萄糖和 NaCl 组成的模拟体液开展了激光击穿光谱的探测研究。

2 实验装置

实验系统如图 1 所示, 由激光器、液体样品装置和光谱检测装置三部分组成。液体样品装入石英容器中。采用 Nd:YAG 脉冲激光器(Quanta-Ray

收稿日期: 2007-08-16; 收到修改稿日期: 2007-11-01

基金项目: 国家自然科学基金(50646037)资助项目。

作者简介: 吴金泉(1976—), 女, 实验师, 主要从事激光击穿光谱应用实验研究。E-mail: lin_zhaox@scuec.edu.cn

PRO-290, Spectra Physics) 作为激发光源, 重复频率为 10 Hz, 脉冲宽度为 10 ns, 波长为 1064 nm, 能量为 300 mJ, 激光束经焦距 $f = 30$ cm 的透镜聚焦后作用于溶液的表面, 用以击穿样品产生等离子体。光谱仪 (Mechelle 5000, Andor) 作为光信号解析仪, 像增强 CCD (ICCD) (iStar DH734-18u-03, Andor) 作为信号检测仪。光谱仪和像增强 CCD 均由计算机控制。模拟体液各物质的质量分数分别为: 葡萄糖 10%, Na^+ 0.9%。由于等离子体光谱发射没有方向性^[10,11], 为了避免激光光源的干扰, 并尽可能多地收集等离子体光信号, 采集激光诱导击穿光谱信号是在与激光成 90° 方向上, 并且在激光入射方向的侧面用一个收光器收集散射出来的激光诱导击穿光谱信号。

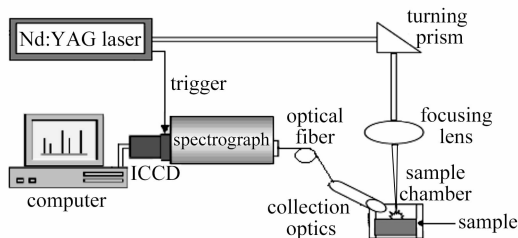


图 1 激光诱导击穿光谱测试实验装置示意图

Fig. 1 Schematic figure of the experiment installation for the LIBS spectrum test

3 实验结果

在像增强 CCD 如下设置, 片上积分模式 (Integrate on chip), 曝光时间 0.1 s, 微通道增益倍数 (MCP) 100, 门宽 $5 \mu\text{s}$, 延时 $1 \mu\text{s}$, 累加 10 次, 激光每脉冲能量约 210 mJ。实验测得的光谱图如图 2 所示。

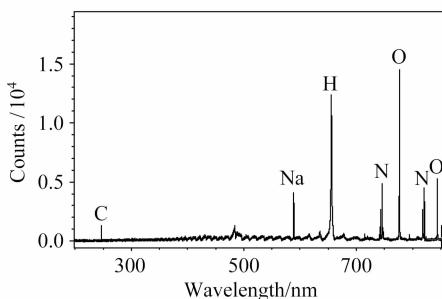


图 2 模拟体液的激光诱导击穿光谱全谱图

Fig. 2 LIBS of simulated body fluid

在图 2 所示光谱图中, 根据原子光谱标准与技术数据库^[12] 和以往的工作^[13], 可以确认一条葡萄糖的特征光谱 (247.8 nm) 和两条钠元素的特征谱线 (589.0 nm, 589.6 nm)。此外还发现了 H, O, N 的

谱线, 这是由于在液体被击穿的同时其表面的空气也被击穿了。

尽管溶液中葡萄糖的质量分数 (10%) 要远远大于 NaCl 的质量分数 (0.9%), 但 Na^+ 的特征谱线的光强却比葡萄糖的特征谱线的光强大许多。这是因为在强激光的作用下 Na^+ 比较容易获得电子, 产生激发态的 Na, 从而发出其特征光谱 (589.0 nm 和 589.6 nm)。而在相同的条件下, 电离葡萄糖并且产生激发态的碳原子的概率要小得多。为了验证该实验结果的普遍性, 在上述溶液中加入少量的 K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等其他人体中常见的微量元素, 也可以清楚地分辨出各自的特征谱线。为了方便数值比较, 把包含 K 原子和葡萄糖的特征谱线的部分光谱 (760~780 nm, 260~280 nm) 从全谱中截取, 得到了如图 3 所示的谱线图。其纵坐标都表示相同情况 (同一激光束激发, 同一探测器, 同时采集, 其激光能量为每脉冲约 300 mJ, 像增强 CCD 累加次数为 20, 其他参数设置同图 2) 下获得的各波段光谱光强的相对值。图 3(a) 所示的是质量分数约为 0.01% 钾元素的特征谱线, 图 3(b) 所示的是相同实验条件下质量分数为 10% 葡萄糖 (碳) 的特征谱线。从图 3 可以看出在相同溶液中尽管葡萄糖的含量是 K^+ 含量的 1000 倍, 但 K^+ 的特征光谱的光强比葡萄糖的要大许多, K 特征谱线的相对光强值约为 2000, 而葡萄糖特征谱线光强值约为 400。

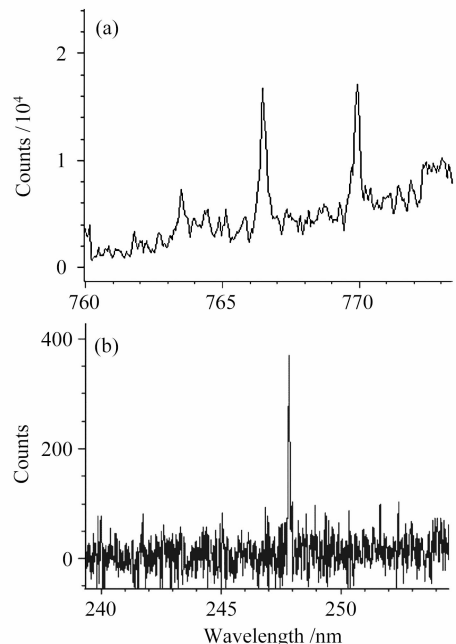


图 3 K(a) 和葡萄糖 (b) 特征谱线的强度比较

Fig. 3 Contrast between the characteristic spectra intensity of K (a) and glucose (b)

待测物质的含量与特征谱线强度的关系如图 4 所示。图 4(a) 为相同能量的激光束分别击穿质量分数为 0.05625%, 0.1125%, 0.225%, 0.45%, 0.9%, 1.8%, 2.7%, 4.5% NaCl 溶液后, 采用相同的设置参数(激光能量为每脉冲约 220 mJ, 像增强 CCD 累加次数为 20, 其他参数设置同图 2) 获得的谱线图中的一小段。图 4(b) 为上述这 8 种含量的激光诱导击穿光谱特征谱线的光强和含量分别取自然对数后得出的拟合曲线, 其线性相关度为 0.998。从这一结果可以认为特征谱线的光强的自然对数与其含量的对数呈线性关系, 其斜率与待测物的种类有关。这是因为所测的特征谱线的光强与物质含量之间存在着一定形式的指数关系, 即满足 Lomarkin-Scheible 关系。

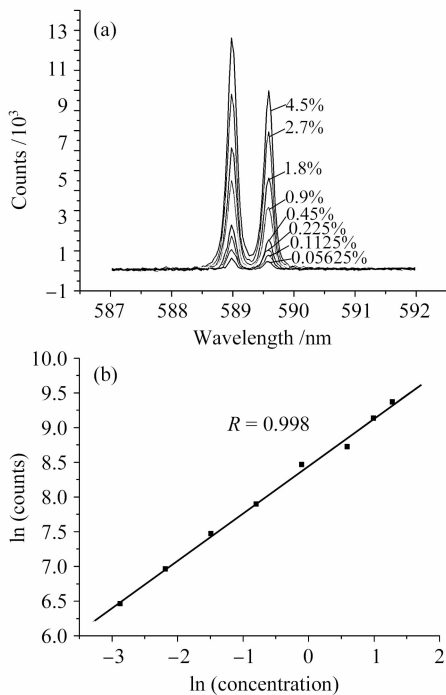


图 4 8 种不同质量分数的 NaCl 溶液的激光诱导击穿光谱图(a), 含量对数和其特征谱线强度对数的关系(b)

Fig. 4 Partial LIBS spectra (a), relation of concentration logarithm and characteristic spectra intensity logarithm (b) of eight kinds of NaCl solution with different concentrations

4 结论

设计了测量溶液的激光诱导击穿光谱的光路图, 测量了包括葡萄糖和 NaCl 的混合溶液在 200~850 nm 波段上的光谱。由实验结果可看出, 应用激光诱导击穿光谱完全可以对溶液中的各种成分进行

同时探测, 金属元素比中性有机物更容易探测。利用这项技术, 可以不进行样品准备, 或者仅准备少量样品的分析, 以及无校准的定量分析。进一步发展该技术, 有望成为一种新的体液检测手段。

参 考 文 献

- 1 Michael H. Ebinger, M. Lee Norfleet, David D. Breshears *et al.*. Extending the applicability of laser-induced breakdown spectroscopy for total soil carbon measurement [J]. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 2003, **67**(5):1616~1619
- 2 David A. Cremers, Michael H. Ebinger, David D. Breshears *et al.*. Measuring total soil carbon with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, **30**:2202~2206
- 3 Li Xiaoyin, Lin Zhaoxiang, Liu Yuyan *et al.*. Spectroscopic study on the behaviors of the laser-induced air plasma [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8):1051~1055
李小银, 林兆祥, 刘煜炎等. 激光大气等离子体光谱特性实验研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8):1051~1055
- 4 Lin Zhaoxiang, Chen Bo, Wu Jinquan. Laser-induced air plasma spectra used in atmospheric surveillance [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(Suppl.):398~400
林兆祥, 陈波, 吴金泉. 利用激光大气等离子体光谱检测大气污染的实验研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(增刊):398~400
- 5 Q. Sun, M. Tran, B. W. Smith *et al.*. Determination of Mn and Si in iron ore by laser-induced plasma spectroscopy [J]. *Analytical Chemical Acta*, 2000, **413**:187~195
- 6 Ota Samek, Helmut H. Telle, David CS Beddows. Laser-induced breakdown spectroscopy: a tool for real-time, in vitro and in vivo identification of carious teeth [J]. *BMC Oral Health*, 2001, (1):1~9
- 7 Demetrios Anglos. Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology [J]. *Applied Spectroscopy*, 2001, **55**(6):186A~205A
- 8 Akshaya Kumar, Fang-Yu Yueh, Jagdish P. Singh *et al.*. Characterization of malignant tissue cells by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Opt.*, 2003, **43**(28):5399~5403
- 9 M. O. Al-Jeffery, H. Telle. On the use of LIBS and LIFS for rapid detection of Rb traces in blood [C]. *SPIE*, 2002, **4613**:152~161
- 10 Lu Tongxing, Lu Yiqun. *Laser Spectrum Technique and Its Application* [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2006
陆同兴, 路铁群. *激光光谱技术原理及应用* [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006
- 11 Liu Hongming. *Application of laser spectrum technique for measuring explosive product components and detonation temperature* [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2004
刘鸿明. *激光光谱测量技术在炸药爆轰产物组成和爆温测量中的应用* [D]. 北京: 北京理工大学, 2004
- 12 NIST electronic database, at <http://physics.nist.gov/PhysRefData>
- 13 Zhang Wenyan, Lin Zhaoxiang, Song Shuyan *et al.*. Investigation on laser-induced breakdown spectroscopy of potassium chloride solution [J]. *Applied Laser*, 2007, **27**(2):121~123
张文艳, 林兆祥, 宋述燕等. 氯化钾溶液的激光诱导击穿光谱研究[J]. *应用激光*, 2007, **27**(2):121~123