

集成 ICCD 单双脉冲 LIBS 对 Pb 溶液定量分析比较

杨平 黄林 姚明印 陈添兵 何秀文 黎文兵 郑建鸿 胡慧琴 刘木华

江西农业大学生物光电及应用实验室, 江西 南昌 330045

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)检测的稳定性和灵敏度不高是制约其发展的两大瓶颈问题。本实验采用集成 ICCD 的单、双脉冲 LIBS 系统,对经滤纸富集后的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中的 Pb 元素进行了分析,比较了采样门宽、积分延迟时间、双脉冲两束激光延迟时间等参数对光谱质量的影响,确定了水溶液中 Pb 元素的 LIBS 检测最佳实验条件,结果表明双脉冲具有更好的稳定性。在优化的实验条件下,获取了 6 个含 Pb 溶液浓度系列的单、双脉冲 LIBS 光谱信息,建立了元素真实浓度与其光谱强度之间的关系模型,得到溶液中痕量 Pb 元素的 LIBS 检测限分别为 $15.95 \mu\text{g}/\text{mL}$ 和 $5.48 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。拟合结果表明双脉冲具有较高的线性相关系数以及较好的检测灵敏度和检测精度。说明集成 ICCD 双脉冲 LIBS 能够改善水体中重金属元素的检测效果。

关键词 光谱学;单、双脉冲激光诱导击穿光谱;Pb;水溶液;定量分析

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.083001

Quantitative Analysis of Pb in Solution by Comparing Integrated ICCD Single and Double Pulse LIBS

Yang Ping Huang Lin Yao Mingyin Chen Tianbing He Xiuwen Li Wenbing
Zheng Jianhong Hu Huiqin Liu Muhua

*Optics-Electrics Application of Biomaterials Laboratory, Jiangxi Agricultural University,
Nanchang, Jiangxi 330045, China*

Abstract Lower detection stability and sensitivity of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) restrict development of the technique. We use an integrated ICCD single and double pulse LIBS system to analyze the Pb element in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution enriched by the filter paper, to compare the sampling gate width, integral time delay, time delay of two double pulse laser beams and other parameters affecting the spectrum quality, and to determine the best conditions to detect Pb element in water solution by LIBS. The results show that the double pulse has better stability. Under the optimal conditions, the single, double pulse LIBS spectral information of six solution samples with different Pb concentrations is obtained, and the relationship model between the actual Pb concentration and its spectral intensity is built, showing that the LIBS detection limits of trace Pb element are $15.95 \mu\text{g}/\text{mL}$ and $5.48 \mu\text{g}/\text{mL}$, respectively. The fitting results indicate that the double pulse has a better linear correlation coefficient, detection sensitivity and accuracy. It is suggested that the integrated ICCD dual-pulse LIBS will improve the effect on heavy metal detection in water.

Key words spectroscopy; single, double pulse laser-induced breakdown spectroscopy; Pb; solution; quantitative analysis

OCIS codes 300.6210; 300.6365; 140.3538

1 引言

随着采矿等工业的发展,含有重金属的废弃物越来越多地排放到水体中,给人类生活和身体健康造成很大危害。其中,铅(Pb)是一种有毒性的重金属元素,一旦进入人体将很难排出。Pb中毒轻者会导致食欲

收稿日期: 2014-01-20; 收到修改稿日期: 2014-02-25; 网络出版日期: 2014-07-16

基金项目: 国家自然科学基金(31271612)、江西省教育厅科技计划(GJJ12249)、江西省学术带头人计划(09004004)

作者简介: 杨平(1990—),男,硕士研究生,主要从事环境质量与安全光学无损检测技术等方面的研究。

E-mail: pingyang199004@163.com

导师简介: 刘木华(1969—),男,博士,教授,主要从事光学快速无损检测技术方面的研究。

E-mail: suikelmh@sohu.com(通信联系人)

不振、体重减轻、恶心呕吐、腹泻、腹胀等症状,重者可能会引起贫血、神经系统器质性疾病、心血管器质性疾病及呼吸系统疾病,甚至会造成智力下降,特别是儿童Pb中毒会严重影响智商。近年来,Pb中毒事件并不鲜见,如上海康花新村发生25名儿童血铅中毒事件,浙江海久电池公司违规排放Pb造成当地53人Pb中毒等。因此,对水体中的Pb元素实时监测意义重大,目前尚无原位、在线Pb污染检测手段,所以建立一种快速检测Pb污染的方法尤为重要。

目前,水体重金属元素的检测方法主要有原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、X射线荧光光谱法(XRF)等一些常规的化学分析方法,这些方法虽然具有较高的检测灵敏度和精准度,但是需要对样品进行复杂的化学前处理,分析时间长,操作复杂,不具备快速、实时、在线分析的能力。激光诱导击穿光谱(LIBS)法是基于激光与物质的相互作用,以激光作为激发源诱导物质产生等离子体,通过分析等离子体的谱线位置和强度信息来获取样品中元素组成成分,达到定性或者定量分析的目的。LIBS分析方法具有快速、实时分析等优点,目前已广泛运用于核工业、外太空探测、工业生产^[1-2]、土壤^[3]、水环境^[4-7]、食品^[8-10]等领域的物质成分定性或定量研究中。

国内外利用LIBS进行环境污染检测的研究已有几十年的历史,在水污染监测方面也取得了长足的进步。由于LIBS在重金属元素种类鉴别方面具有独特的优势,使其成为近年来水环境重金属污染快速检测研究的热点,陆续开展了水体中Zn、Fe、Al等元素的LIBS检测研究^[11-13]。但是采用LIBS直接对水体样品进行分析时会出现一系列问题,例如,由于水的溅射和水分子对等离子体中原子辐射淬灭效应的影响,使原子辐射的寿命缩短、强度降低,而且一些元素存在干扰严重、灵敏度低和重现性差等问题。

研究人员主要采用两种形式的措施克服LIBS检测水体过程中的问题。1)改进LIBS检测装置,如采用双脉冲技术^[7]、喷流技术^[13]或其他辅助技术。2)将液体样品转换成固体样品进行检测,如木片沉积^[14]、电沉积^[15]、打印纸富集^[16]等。其中,双脉冲LIBS(DPLIBS)技术在提高检测灵敏度方面效果明显,其基本原理是先采用一束脉冲激光对样品进行烧蚀产生取样等离子体,在等离子体膨胀冷却过程中再用另一束脉冲激光对等离子体进行二次激发获得分析等离子体,然后再用光谱仪采集其信号。DPLIBS减小了样品基体效应的影响,延长了等离子体寿命,从而提高了检测灵敏度。

在DPLIBS检测系统中,系统软硬件参数对检测效果影响很大,基于此,实验室对新搭建的集成ICCD高精度光谱仪的DPLIBS系统进行研究,并同单脉冲LIBS作用效果相比较,探讨DPLIBS技术在水体重金属Pb元素检测稳定性、灵敏度和检出限方面的效果。

2 实 验

2.1 样品制备

根据国家标准GB/T 602-2002《化学试剂杂质测定用标准溶液的制备》,用精密电子天平(上海上平仪器有限公司)称取一定量的 $Pb(NO_3)_2$ (西陇化工股份有限公司,纯度大于等于99.0%),用 HNO_3 溶液溶解,再充分溶解于去离子水中混合均匀,分别配制成质量浓度为15、20、25、35、40、50、100 $\mu g/mL$ 的含Pb水溶液作为实验所用的样品。将直径为7 cm的定性化学分析滤纸(杭州特种纸业有限公司)放到直径为8.5 cm、高度为1.5 cm的培养皿中,分别取15 mL不同质量浓度的 $Pb(NO_3)_2$ 水溶液倒入培养皿中浸泡,60 min后直接放入85 $^{\circ}C$ 烘箱中烘干。为了避免激光打击时滤纸被击穿,实验采用三层滤纸。

2.2 实验装置

实验装置示意图如图1所示,主要由Vlite-200型Nd:YAG共轴双脉冲激光器(北京Beamtech公司,中国)、SR-750型光谱仪(ANDORTM公司,英国)、DH320T-18U型ICCD(ANDORTM公司,英国)、DG645数字脉冲延时发生器(STANFORD RESEARCH SYSTEMS,美国)、SC300型二维旋转平台(北京卓立汗光,中国)、光纤、各种光学镜片、计算机等组成。实验采用的激光器的输出波长为1064 nm,单脉冲最大能量为300 mJ,脉冲宽度为6~8 ns,重复频率在1~15 Hz可调。光谱仪的波长在200~950 nm范围,分辨率小于0.05 nm。DG645控制双脉冲两束激光的延时时间以及等离子体的采集延迟时间。为了避免激光打在同一点上,将样品放在二维旋转移动平台上,由SC300二维旋转平台控制其旋转。

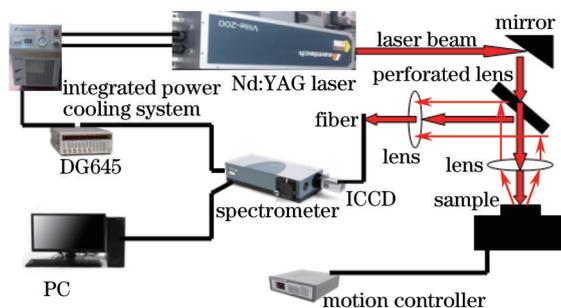


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic of the experimental setup

3 结果与分析

3.1 Pb元素特征谱线的确定

图2为空白样品和100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的Pb溶液在404~407 nm波长范围的光谱。根据美国NIST数据库和系统标定的谱线,确定Pb元素的特征谱线为405.78 nm。可以看出,空白滤纸当中探测不到Pb谱线。

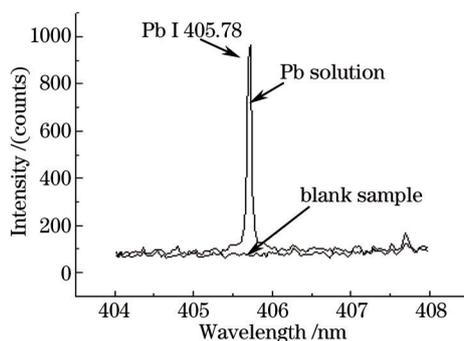


图2 404~407 nm 波段空白样品与含Pb溶液的LIBS谱线

Fig.2 LIBS spectra of the blank sample and Pb solution from 404 nm to 407 nm

3.2 参数优化

为了获得最佳的LIBS分析结果,需要对影响Pb元素检测结果的参数进行优化。针对100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的Pb溶液,在激光频率为1 Hz、单脉冲能量为120 mJ、采集延时为2 μs 时,分别对采样门宽、采集延迟时间、双脉冲激光延迟时间进行优化。对每个样品采集5幅光谱,每幅光谱激光击打10次,进行2次重复实验,结果取平均值。

3.2.1 双脉冲LIBS两束激光延迟时间的优化

采集延迟时间为2 μs ,采样门宽为8 μs 时,对两脉冲之间的延迟时间进行LIBS优化。用5幅光谱强度的相对标准偏差(RSD)表示测量结果的稳定性,两次测量取平均值。LIBS光谱强度和RSD随两脉冲延时的变化趋势如图3所示。可以看出,两脉冲之间延时在250~400 ns范围,RSD均在10%以下,其中在300 ns时RSD接近5%。因此,综合考虑Pb元素光谱平均强度和相对标准偏差,选取两束激光延迟为300 ns。

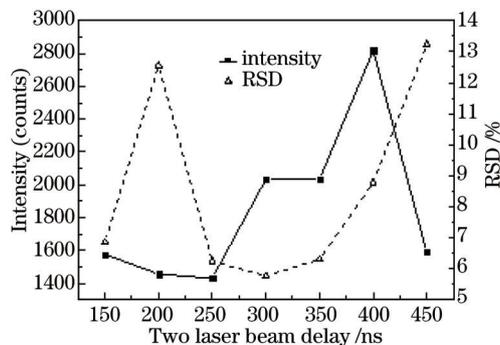


图3 样品的LIBS平均强度和相对标准偏差随脉冲延时的变化

Fig.3 Average value and RSD of sample LIBS intensity with pulse delay variation

3.2.2 采样门宽的优化

采集延时(积分延时)和采样门宽对 LIBS 信号的影响很大,前期的单脉冲 LIBS 实验表明,采集延时越小,光谱噪声信号越丰富,通常采用的采集延时在 1~2 μs 之间。由图 4 可以看出,积分延迟时间为 1 μs 时,虽然能探测到独立的特征谱线,但是噪声信号很丰富,这主要是由于等离子体在初期以韧致辐射为主,这时探测到的连续噪声信号很大;在积分延迟时间为 2 μs 时,背景信号削弱了很多,并且随着采样门宽的增加,光谱强度增加。因此,选择积分(采集)延迟时间为 2 μs ,对采样门宽进行优化,可以得到采样门宽分别为 1、2、5、8、10、12 μs 的光谱信息,结果如图 5 和表 1 所示。单脉冲在采样门宽为 10 μs 时,Pb 元素光谱的平均强度、相对标准偏差和信噪比最佳;双脉冲最佳采样门宽为 8 μs ,并且双脉冲的平均强度、相对标准偏差和信噪比(SNR)比单脉冲更优,RSD 达到了 5% 以下。

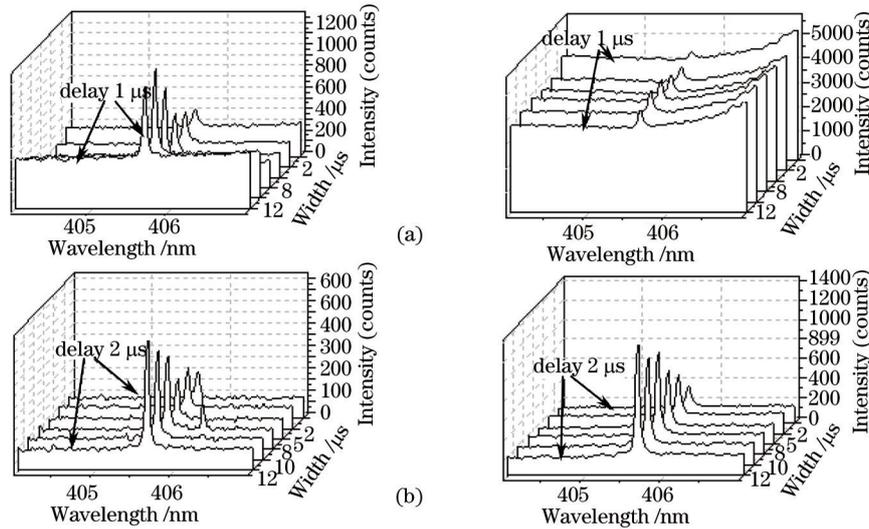


图 4 Pb 光谱随采样门宽、积分延迟时间的演化特性。(a) 单脉冲; (b) 双脉冲

Fig.4 Pb spectrum evolution with gate width and delay time. (a) Single pulse; (b) double pulse

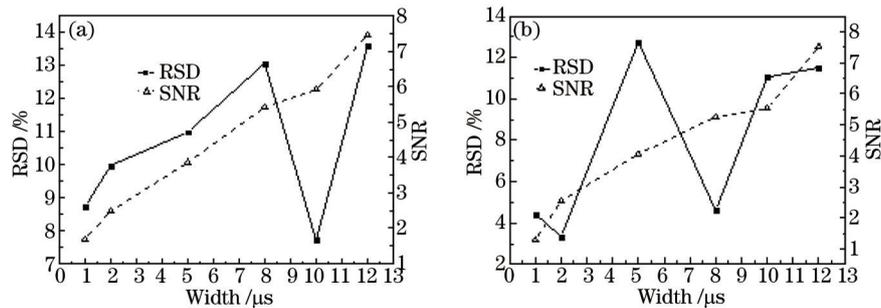


图 5 相对标准偏差和信噪比随采样门宽的变化曲线。(a) 单脉冲; (b) 双脉冲

Fig.5 Curves of RSD and SNR with gate width change. (a) Single pulse; (b) double pulse

表 1 不同采样门宽、积分延迟时间的光谱信息

Table 1 Spectral information with different sampling gate widths and integral time delays

Width / μs	Wavelength / nm	Single pulse			Double pulse		
		Average intensity	RSD / %	SNR	Average intensity	RSD / %	SNR
1	405.78	201.0	8.71	1.68	384.2	4.44	1.29
2	405.78	273.0	9.97	2.48	598.0	3.35	2.54
5	405.78	243.0	10.98	3.86	749.0	12.75	4.06
8	405.78	464.0	13.07	5.43	1039.0	4.61	5.26
10	405.78	507.0	7.70	5.92	1091.2	11.06	5.53
12	405.78	609.0	13.59	7.46	1323.2	11.51	7.52

3.2.3 定标曲线

在上述最佳实验参数条件下,对Pb元素质量浓度为15、20、25、35、40、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的6个样品分别进行单、双脉冲LIBS实验,并建立元素浓度与其LIBS强度的定标分析曲线,结果如图6所示。可以看出,单双脉冲的线性相关系数(R^2)分别为0.82537和0.97648,斜率分别为8.74871和12.06086。其中,拟合曲线的线性相关系数反映拟合结果的正确度, R^2 越大,拟合结果正确率越高;曲线斜率反映结果的灵敏度,斜率越大,测量结果越灵敏。结果表明双脉冲LIBS检测的灵敏度更高,线性相关性更好。

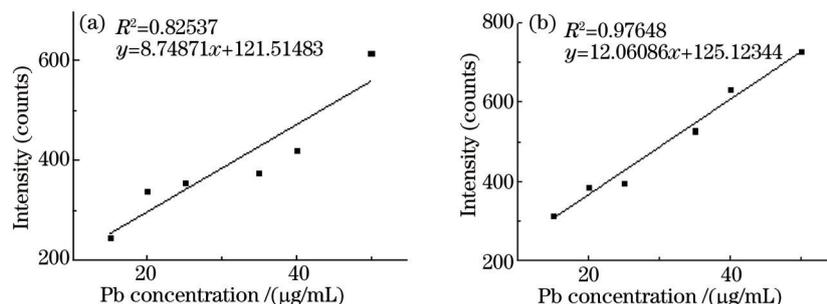


图6 定标曲线。(a)单脉冲;(b)双脉冲

Fig.6 Calibration curves. (a) Single pulse; (b) double pulse

根据检测限($\text{LOD}, x_{\text{LOD}}$)的公式

$$x_{\text{LOD}}=3 \delta / M$$

计算得到单、双脉冲LIBS的检测限分别为15.95 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和5.48 $\mu\text{g}/\text{mL}$,式中 δ 为测量背景的标准偏差, M 为定标曲线的斜率,表明双脉冲激光诱导击穿技术检测Pb元素的检测限更低。

4 结 论

采用集成ICCD高精度光谱仪,对经滤纸富集的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液做了单、双脉冲LIBS实验比较研究。在相同的实验条件下,获得单、双脉冲最佳采样门宽分别为10 μs 和8 μs ;双脉冲激光两束脉冲延迟时间为300 ns。在最佳参数条件下,分别获取了单、双脉冲LIBS光谱信息,双脉冲的RSD达到5%以下,具有较好的检测稳定性。根据建立的定标分析曲线可知双脉冲与单脉冲相比具有较高的检测准确度、灵敏度和较低的检出限。由于LIBS检测受到很多因素的影响,因此还需要对检测条件进行进一步的研究和优化,以期改善检测效果,力争使检测限符合国家标准。

参 考 文 献

- 1 Mohamed A Khater. Laser-induced breakdown spectroscopy for light elements detection in steel: state of the art[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 81: 1-10.
- 2 Qu Huayang, Hu Jingyu, Zhao Lei, *et al.*. Judge of surface scratch defects on automobile steel sheets by laser induced breakdown spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(2): 13-17.
屈华阳, 胡净宇, 赵 雷, 等. 激光诱导击穿光谱法判断汽车板表面划痕缺陷[J]. 冶金分析, 2013, 33(2): 13-17.
- 3 Li Wenhong, Wu Zhixiang, Wang Ruiwen, *et al.*. Research on the method of calibration of Cu in soil by single pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50 (12): 123002.
李文宏, 武志翔, 王芮雯, 等. 土壤中铜的单脉冲LIBS定标方法研究[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(12): 123002.
- 4 Shuchi Srivastava, Pavitra Tandon, Renu Singh, *et al.*. Elemental investigation of river Ganga water by LIBS[J]. National Academy Science Letters, 2013, 36(1): 57-60.
- 5 F F Al-Adel, M A Dastageer, K Gasmi, *et al.*. Optimization of a laser induced breakdown spectroscopy method for the analysis of liquid samples[J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2013, 80(5): 767-770.
- 6 Rohit Kumar, Awadhesh K Rai, Devanathan Alamelu, *et al.*. Monitoring of toxic elements present in sludge of industrial waste using CF-LIBS[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185(1): 57-60.
- 7 Zhang Qiao, Hu Zhenhua, Ding Lei, *et al.*. Study on the liquid jet dual pulse laser-induced Ca plasma emission spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(2): 0215002.
张 巧, 胡振华, 丁 蕾, 等. 液体射流双脉冲激光诱导Ca等离子体发射光谱研究[J]. 中国激光, 2013, 40(2): 0215002.

- 8 Chen Tianbing, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Analysis of the Pb element in Gannan navel orange based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(10): 101406.
陈添兵, 姚明印, 刘木华, 等. 脐橙含铅量的激光诱导击穿光谱检测实验研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(10): 101406.
- 9 Xu Yuan, Liu Muhua, Yao Mingyin. Determination of Na in milk samples by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Optoelectronics·Laser*, 2013, 24(5): 1032-1036.
徐媛, 刘木华, 姚明印. 激光诱导击穿光谱检测牛奶中的Na元素[J]. *光电子·激光*, 2013, 24(5): 1032-1036.
- 10 Nunes L C, Braga J W B. Optimization and validation of a LIBS method for the determination of macro and micronutrients in sugar cane leaves[J]. *J Anal At Spectrom*, 2010, 25: 1453-1460.
- 11 Shi Huan, Zhao Nanjing, Wang Chunlong, *et al.*. Measurement of trace heavy metal zinc in water by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(1): 013003.
石焕, 赵南京, 王春龙, 等. 应用激光诱导击穿光谱测量水体中痕量重金属锌[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(1): 013003.
- 12 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of heavy metals in water based on support-vector-machine regression[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0330002.
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 基于支持向量机回归的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(3): 0330002.
- 13 Hu Zhenhua, Zhang Qiao, Ding Lei, *et al.*. Temperature and electron number density of liquid jet double-pulse laser induced breakdown Ca plasma[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(4): 0430004.
胡振华, 张巧, 丁蕾, 等. 液体射流双脉冲激光诱导击穿Ca等离子体温度和电子数密度研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(4): 0430004.
- 14 Xin L, Zhang H, Liu H, *et al.*. Equal ratio of graphite carbon to activated charcoal for enrichment of N-glycopeptides prior to matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometric identification[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2012, 26(3): 269-274.
- 15 Dámaris Suazo-Dávila, Carlos R Cabrera. X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical studies of ruthenium electrodeposition at 6-mercaptohexanol modified platinum electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 103: 58-65.
- 16 Qian Huiguo, Zhou Weidong. Determination of trace Cu in water by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(10): 2820-2823.
钱惠国, 周卫东. 水溶液中微量Cu元素的激光诱导光谱检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(10): 2820-2823.