复杂颗粒状物质中微量元素的 LIBS 稳定性研究

龚书航1,2,钱东斌1,苏茂根3,赵冬梅1,孙对兄3,吴超3,王永强3,马新文1

1中国科学院近代物理研究所,甘肃兰州 730000;

²中国科学院大学,北京 100049;

³西北师范大学物理与电子工程学院,甘肃兰州 730070

摘要 以具有复杂颗粒特征的商业食盐为模型样品,通过实验研究了激光诱导击穿光谱(LIBS)技术检测复杂颗粒状物质中微量元素光谱的稳定性。通过测量和分析食盐中 Ca(800×10⁻⁶)、Sr(35.1×10⁻⁶)、Mg(6.4×10⁻⁶)、Fe (1.7×10⁻⁶)微量元素在 250~465 nm 波段的发射谱线强度、相对标准偏差和信噪比随距焦量、激光脉冲累加次数 和光谱采集延迟时间的变化规律,确定了采集微量元素对应分析谱线的最优实验条件。基于优化的实验条件,采 集食盐颗粒中4种微量元素的 LIBS 稳定性分别优于 10%、14%、13%和 28%。这表明 LIBS 技术具备检测食盐颗粒中质量分数为 10⁻⁶量级元素的能力,为 LIBS 技术在线定量分析复杂颗粒形态物质中微量元素的工业应用提供 了实验依据。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;颗粒状物质;微量元素;稳定性 中图分类号 O433 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP55.073001

Stability of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy from Microelements in Complex Granular Matters

Gong Shuhang^{1,2}, Qian Dongbin¹, Su Maogen³, Zhao Dongmei¹, Sun Duixiong³, Wu Chao³, Wang Yongqiang³, Ma Xinwen¹

¹Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou, Gansu 730070, China

Abstract Taking the commercial salt as a model sample of granular matters with complex size and component distribution, we study the stability of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) from microelements in complex granular matters. We measure the intensities of emission spectral lines, relative standard deviation and signal to noise ratio from four typical microelements (Ca with mass fraction of 800×10^{-6} , Sr with mass fraction of 35.1×10^{-6} , Mg with mass fraction of 6.4×10^{-6} , and Fe with mass fraction of 1.7×10^{-6}) in the salt sample in the band from 250 nn to 465 nm to determine the most optimal experimental conditions for synchronously detecting the four microelements is above 10%, 14%, 13% and 28%, respectively. This indicates that LIBS technology has the ability to detect microelement with mass fraction of 10^{-6} in salt, providing experimental references for the detection of microelements in complex granular matters using LIBS in on-line industrial processes.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; granular matter; microelement; stability OCIS codes 300.2140; 300.6210; 300.6365

基金项目: 大科学装置联合基金(U1632143,U1232122)

作者简介: 龚书航(1991一),男,硕士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱方面的研究。

E-mail: gongsh2015@impcas.ac.cn

导师简介: 钱东斌(1979—),男,博士,副研究员,硕士研究生导师,主要从事分子热力学和激光诱导击穿光谱方面的研究。E-mail: qiandb@impcas.ac.cn(通信联系人)

收稿日期: 2017-12-09; 收到修改稿日期: 2018-01-12

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是 20 世纪后期发展 起来的一种全新的能够对物质元素成分和含量进行 定性和定量检测的光谱分析技术[1-3]。该技术具有 对待测样品预处理过程要求少(甚至无需预处理)、 可实现多元素同步快速检测和对污染物非接触远程 实时检测等优点,在诸多工业生产和废料处理过程 中的在线物质成分检测与质量控制环节具有一定的 应用潜力[3-4]。这些应用领域涉及到的待测物质的 形态多样,如气体^[5]、液体^[6-7]、块体^[4]、颗粒^[8-10]。 LIBS 技术经过近 20 年的发展,在检测气体和块状 物质方面的技术已经相对成熟,在检测块状物质的 微量元素时检出限可以稳定达到 10⁻⁶量级,其至更 低^[3]。然而,对于结构松散的颗粒物质,LIBS 技术 仍面临着很大挑战,尤其是被分析元素在颗粒中的 含量为微量级,以及颗粒外形不规则、粒径不单一、 组分含量不均匀时,难度更大。主要困难是,颗粒的 复杂物理特性会导致检测过程中基体效应引起的检 出限和检测稳定性变差,这是 LIBS 技术面临的共 同难题[1,11]。

近 10 年内,国内外研究人员开始采用 LIBS 技 术对颗粒状样品(比如 Fe₂O₃ 粉末、炉渣、煤粉)进 行定量分析[8-16]。为了提高分析谱线的稳定性,一 些研究者将颗粒样品进行了压片预处理。王琦 等[12]对压片炉渣的光谱特性进行了分析,发现当激 光聚焦在样品表面下 2~3 mm 时可以取得最大的 光谱强度,对应常量 Ca 元素离子谱线(422.67 nm) 的相对标准偏差(RSD)约为8%;钱燕等^[17]在研究 激光波长对压片煤粉光谱特征的影响时发现,LIBS 技术应用于煤质检测领域时,532 nm 激光是一个较 为理想的激发光源。这种压片处理虽然在一定程度 上大大提高了 LIBS 技术分析元素含量的稳定性, 但延长了检测周期,不能实时、在线、快速分析[18]。 为了推进 LIBS 技术在工业中的应用,一些研究人 员相继展开了直接对颗粒样品进行检测的实验研 究:Stehrer 等^[8]对尺寸为 300 nm 的均匀 Fe₂O₃ 颗 粒进行了直接研究,通过优化实验参数得到了 LIBS 技术检测常量 Fe 元素原子谱线(404.6 nm)的 RSD 约为7.2%;白凯杰等[9]以高纯石英砂颗粒为研究对 象,通过分析常量元素 Si 对应的谱线,研究了等离 子体光谱中的粒径效应,发现当颗粒粒径从 75 μm 减小到 48 μm 时, 谱线显著增强, 并确定了检测常 量元素 Si 离子谱线(288.16 nm)的 RSD 约为 30%;

张励维等^[13] 以煤粉为研究对象,通过分析 C、Mg、 Si、Al 这4种常量元素的特征谱线发现,煤粉粒径 越小,越利于较低含量元素的检测。尽管 LIBS 技 术应用于直接检测颗粒样品的工作已陆续展开,但 对粒径形态和元素含量混合不均的颗粒的研究较 少,对复杂颗粒中微量元素的分析实验更为少见。 然而,探索 LIBS 技术检测复杂颗粒状物质中微量 元素的可行性是非常必要的。比如,核乏料处理已 成为很多国家迫切需要解决的问题,而 LIBS 技术 有望成为核乏料处理过程中微量放射性元素成分在 线分析与质量控制环节的检测手段。LIBS 技术在 该领域需要检测的物质正是以复杂的颗粒状 存在的^[19-20]。

基于以上描述,并考虑到未经任何预处理的商 业食盐颗粒样品的粒径具有从几十微米到几百微 米、组分含量从微量到常量的宽分布特征,以及微量 元素在颗粒中混合不均等特点,本研究小组选取商 业食盐颗粒为复杂颗粒模型样品,采用实验方法探 索了 LIBS 技术在线分析复杂颗粒状物质中微量元 素谱线的稳定性。

2 实验装置和样品

实验装置如图 1 所示, Nd: YAG 激光器输出 1064 nm 激光脉冲束(脉冲宽度为 10 ns,重复频率 为1Hz),其通过焦距为80mm的石英透镜聚焦后 垂直入射到 5 cm \times 8 cm \times 5 cm 的石英盒子,与食 盐颗粒发生相互作用。石英盒子和激光透镜分别固 定在具有三维位置调节功能的电控精密平移台上。 样品通过在垂直于激光传输方向的二维移动(xy 平 面)确保每束激光脉冲轰击到一个全新的靶点。透 镜通过在平行于激光传输方向的一维移动(z 方向) 实现样品表面到激光焦平面距离(定义为距焦量,并 设置靶面位置为 z=0)的调节。谱线的检测采用德 国 LTB 公司制造的型号为 ARYELLE 200 的高分 辨率中阶梯光栅光谱仪,该光谱仪检测 200~ 750 nm波段光谱的解析能力 λ/Δλ(波长与该波长 下分辨率之比)约为 8000;光谱信号采集探测器采 用增强型电荷耦合器件(ICCD, iStar 334T 系列)。 激光产生的等离子体光谱信号通过焦距为 50 mm 的石英聚焦透镜聚焦到光纤中心位置后,传送给光 谱仪进行分析。实验中采用 DG645 数字延迟发生 器对激光与光谱信号的采集时间进行调节。在整个 实验中,激光脉冲能量保持不变,始终固定在 27.0 mJ/pulse.





实验中采用的食盐颗粒样品是未经任何处理的 商品食盐(中盐-深井岩盐)。首先采用电感耦合等 离子发射光谱仪(ICP-OES)分析食盐样品中微量元 素的含量。表1中列出了本实验选定的4种元素 (Ca、Mg、Sr和Fe)的 ICP-OES 分析结果,4种目标 元素的含量均在微量范畴,并且它们之间的含量相 差近3个数量级。此外,采用光学显微镜对本次实 验用食盐颗粒的粒径进行了分析,结果如图2所示。 分析结果表明,食盐颗粒的粒径分布在微米量级,且 呈杂乱无章排列。食盐样品的粒径和含量分布均具 备复杂颗粒状物质的特征。

表 1 基于 ICP-OES 测量得到的样品中微量元素的质量分数 Table 1 Measured mass fraction of miroelement in sample based on ICP-OES

Serial	Mircolomont	Mass fraction/	PSD /0/
number	WITGelement	10^{-6}	KSD / /0
1	Ca	800	0.6
2	Sr	35.1	0.5
3	Mg	6.4	3.6
4	Fe	1.7	7.1

3 实验结果与讨论

3.1 分析谱线的选取

图 3 给出了实验测量得到的 250~465 nm 波 长范围内食盐颗粒的激光等离子体的典型发射光 谱。结合美国国家标准与技术研究院(NIST)^[21]标 准数据库对测量到的光谱进行分析,识别出对应于 Ca、Mg、Sr、Fe 元素的相对较强的发射谱线。这 4 种元素在样品中的含量都在微量级别,对应的谱线



图 2 光学显微镜下食盐颗粒样品的照片 Fig. 2 Image of salt particles obtained with optical microscope



图 3 食盐颗粒在 250~465 nm 波段范围内的激光 等离子体发射光谱

Fig. 3 LIBS of salt particles within a wavelength range from 250 nm to 465 nm

没有明显的自吸收现象,均具备作为本实验分析谱 线的条件。

考虑到食盐样品具有复杂颗粒的特征,激光与 其相互作用时会有不可避免的颗粒溅射和冲击弹坑 产生等严重影响 LIBS 质量的现象发生。测量到高 信噪比(SNR)和高稳定性的目标元素谱线的实验条 件至关重要。首先选定分别来自于含量有量级差别 的三种元素的三条谱线(Ca I 422.67 nm、Sr II 407.77 nm、Fe II 259.94 nm)作为优化实验条件的 分析线,采用谱线的强度、RSD 和 SNR 三个指标对 优化条件进行确定。

3.2 最优化实验条件的确定

3.2.1 延迟时间的确定

激光与食盐颗粒相互作用形成的等离子体演化 是从初期产生的高温等离子体经历一个迅速的冷却 过程(以连续背景辐射为主),然后经历各元素的特 征发射谱线凸显,最后特征谱线衰减,直至完全熄 灭。这一演化过程决定了获得最优分析光谱需要特 定的延迟时间,本实验根据谱线的信噪比随延迟时 间的演化来确定最优延迟时间这一主要参数。三个 选定谱线(Ca I 422.67 nm、Sr II 407.77 nm、Fe II 259.94 nm)的 SNR 随延迟时间的变化如图 4 所示。 由图 4 可以看出,随延迟时间增加,三条谱线的 SNR 均上升,到 800 ns 时上升趋势逐渐趋于平缓, 到 1200 ns 时则出现了下降的趋势, Fe II 259.94 nm 谱线尤为明显。综合考虑每条谱线,本实验选择 SNR 随延迟时间变化相对稳定的延迟时间 t =1000 ns作为检测等离子体发射光谱的最优延迟 时间。





3.2.2 激光脉冲累加次数的确定

光谱累加是 LIBS 技术常用的提高光谱信号稳定性的手段之一。本实验采用的食盐颗粒尺寸、元

素含量分布特征,以及颗粒间的松散程度等因素会 严重影响探测待测元素分析谱线的质量。为了深入 了解增加光谱累加次数对探测复杂颗粒样品元素特 征谱线质量的影响,将采集延迟时间固定在 1000 ns,通过改变累加次数对选定的三条谱线强度 的 RSD 进行研究。为得到较好的稳定性,以 20 个 脉冲累加为单位,再进行不同的累加。由图 5 得到 的三条谱线的 RSD 随光谱累加次数的变化关系中 可以看出:随着光谱累加次数增加,三条选定谱线重 复检测对应的 RSD 明显减小;当累加次数超过 200 后,在含量上具有近三个量级差别的 Ca、Sr 和 Fe 元素对应的谱线的 RSD 随脉冲累加次数的变化速 度趋于缓慢。由于累加脉冲次数过多会直接导致数 据浪费和延长检测时间(违背 LIBS 技术的快速检 测理念),在此选定 n=200 作为实验中的最优累加 激光脉冲数。



图 5 三条选定谱线的 RSD 与累加激光脉冲数的关系 Fig. 5 Relationship between relative standard deviations of three selected spectral lines and the number of laser shots

3.2.3 距焦量的确定

当激光脉冲能量不变时,改变距焦量会引起被 辐照到的样品量(对应激光光斑大小的改变)和被辐 照到的样品颗粒感受到的激光能量密度的同步变 化,从而影响探测谱线的强度和稳定性。本工作在 固定延迟时间(t=1000 ns)和累积激光脉冲数(n=200)的条件下,获得了选定的三条分析谱线的强度 与距焦量 z'的演化关系,如图 6 所示。三条谱线的 信号强度随 z'的增加均表现出了先增加后减小的 趋势,并且在 z'=-3 mm 处强度最大。这一结果 说明,当聚焦位置在食盐颗粒表面以下 2~3 mm 时,激光能量密度和激光光斑大小(关联到烧蚀量) 达到最佳匹配,使谱线强度达到最大。值得提及的 是,在最佳匹配的条件下,质量分数仅为 1.7×10^{-7} 的微量 Fe 元素的谱线得到了相对较好的检出。对 检测的三条谱线的标准偏差(SD)进行了统计,并以 误差棒的形式呈现在图 6 中。由图 6 可以看出,尽 管三条谱线在 $z'=-3 \text{ mm} \ \pi z'=-2 \text{ mm} \ \Delta b$ 强 度大小相近,但前者对应了更小的标准偏差。这可 能是由于当 $z'=-3 \text{ mm} \ m$,激光烧蚀食盐颗粒的 光斑相对较大,在一定程度上减小了复杂颗粒样品 的不均匀性对信号稳定性的影响。通过综合考虑信 号强度和标准偏差两个因素,将 z'=-3 mm作为 实验中样品到透镜焦平面的最优距离。



图 6 三条选定谱线的强度与距焦量 z'的关系



3.3 食盐颗粒中微量元素的 LIBS 光谱稳定性

利用以上确定的最优条件(z' = -3 mm, n =200, t=1000 ns),检测和分析了图 3 中标注出的来 自于 Ca、Sr、Mg、Fe 微量元素的所有谱线重复 10 次 检测后的 RSD,分析结果总结在图 7 中。由图 7 可 以发现:LIBS 技术在检测食盐颗粒中微量 Ca、Sr、 Mg和Fe元素时,其谱线的稳定性与元素的含量密 切相关,元素含量越高,对应的 RSD 越好;对相同的 元素选择不同的分析谱线,得到的 RSD 也有较大差 别。如果在实际 LIBS 检测中选择 Ca I 422.67 nm、 Sr II 407.77 nm, Mg II 279.55 nm, Fe II 259.94 nm 作为各自元素的分析谱线,则得到 LIBS 技术检测 复杂食盐颗粒中 Ca、Sr、Mg、Fe 微量元素的稳定性 分别为10%、14%、13%和28%。这一结果显示, LIBS 在检测不经过任何预处理的复杂颗粒状物质 时,选择合适的检测条件可以探测到质量分数在 10⁻⁶量级的微量元素。

4 结 论

通过实验评估了 LIBS 技术在线检测未经任何 预处理的复杂颗粒状物质中微量元素的可行性。实 验选取无毒、成本低的食盐颗粒作为模型样品,测定 和鉴别出在 250~465 nm 波段范围内 4 种微量元 素 Ca(800×10⁻⁶)、Sr(35.1×10⁻⁶)、Mg(6.4×



图 7 最优实验条件下食盐颗粒中微量元素 LIBS 信号强度的 RSD

Fig. 7 Relative standard deviations of LIBS signal intensity of the selected elments in salt particles under the optimal experimental conditions

10⁻⁶)和 Fe(1.7×10⁻⁶)的主要发射谱线。通过优化 LIBS 系统的实验参数发现,在激光脉冲能量为27.0 mJ 保持不变的前提下,检测复杂食盐颗粒的最优条件为:透镜焦平面应设置在颗粒表面以下3 mm处,光谱累计激光脉冲次数为200次,光谱探测延迟时间应为1000 ns。在实验确定的优化参数下,LIBS 技术检测质量分数为1.7×10⁻⁶的 Fe 元素的谱线稳定性达到了28%,证实了LIBS 技术在检测未经任何预处理的复杂颗粒状物质中微量元素的可行性,为将来该技术应用于核乏料等相关领域的在线快速检测提供了实验依据。

参考文献

- [1] Hahn D W, Omenetto N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields [J]. Applied Spectroscopy, 2012, 66(4): 347-419.
- [2] El Haddad J, Canioni L, Bousquet B. Good practices in LIBS analysis: review and advices [J].
 Spectrochimica Acta Part B, 2014, 101: 171-182.
- [3] Mohamed W T Y. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera [J]. Optics and Laser Technology, 2008, 40(1): 30-38.
- [4] Zhang D C, Ma X W, Zhu X L, et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy in analyzing microelements in three kinds of fruit samples [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(10): 6348-6353.

张大成,马新文,朱小龙,等.激光诱导击穿光谱应 用于三种水果样品微量元素的分析[J].物理学报, 2008,57(10):6348-6353.

- [5] Register J, Scaffidi J, Angel S M. Direct measurements of sample heating by a laser-induced air plasma in pre-ablation spark dual-pulse laserinduced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Applied Spectroscopy, 2012, 66(8): 869-874.
- [6] Zhang Y, Zhang D C, Ma X W, et al. Quantitative analysis of chromium in edible gelatin by using laserinduced breakdown spectroscopy [J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(14): 145202.
 张颖,张大成,马新文,等.基于激光诱导击穿光谱 技术定量分析食用明胶中的铬元素[J].物理学报,

- [7] Wen G H, Sun D X, Su M G, et al. LIBS detection of heavy metal elements in liquid solutions by using wood pellet as sample matrix[J]. Plasma Science and Technology, 2014, 16(6): 598-601.
- [8] Stehrer T, Praher B, Viskup R, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy of iron oxide powder [J].
 Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24 (7): 973-978.
- [9] Bai K J, Yao S C, Lu J D, et al. Particle size effect and its correction method by direct measurement of particle flow with laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(12): 1214005.

白凯杰,姚顺春,陆继东,等.激光诱导击穿光谱直 接测量颗粒流的粒径效应及其修正方法研究[J].光 学学报,2016,36(12):1214005.

- [10] Hahn D W, Lunden M M. Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Aerosol Science and Technology, 2000, 33(1/2): 30-48.
- [11] Yao S C, Zhao J B, Xu J L, et al. Optimzing the binder percentage to reduce the matrix effects for the LIBS analysis of carbon in coal [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(4): 766-772.
- [12] Wang Q, Chen X L, Wang J G, et al. Research on factors affecting the stability of laser-induced plasmas
 [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(6): 0630002.
 王琦,陈兴龙,王静鸽,等.影响激光诱导等离子体稳定性的因素研究[J].光学学报, 2014, 34(6): 0630002.
- [13] Zhang L W, Gong R K, Wang X L. Influence of particle size on plasma characters of laser-induced pulverized coal flow[J]. Laser Technology, 2017, 41

(3): 438-441.

0130002.

张励维, 龚瑞昆, 王晓磊. 粒径对激光诱导煤粉流等 离子体特性的影响[J]. 激光技术, 2017, 41(3): 438-441.

- [14] Zheng J P, Lu J D, Zhang B, et al. Study of laser energy in multi-element detection of pulverized coal flow with laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(1): 221-225.
 郑建平,陆继东,张博,等.空气环境下煤粉流 LIBS 多元素同时检测中激光能量研究[J].光谱学与光谱 分析, 2014, 34(1): 221-225.
- [15] Wang X, Shi L, Lin Q, et al. Simultaneous and sensitive analysis of Ag(I), Mn(II), and Cr(II) in aqueous solution by LIBS combined with dispersive solid phase micro-extraction using nano-graphite as an adsorbent [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(6): 1098-1104.
- [16] Dong M R, Lu J D, Li J, et al. Properties of laserinduced breakdown spectroscopy between liquid steel and solid steel[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(1): 0130002.
 董美蓉,陆继东,李军,等.液相和固相钢铁的激光 诱导击穿光谱特性[J].光学学报, 2011, 31(1):
- [17] Qian Y, Zhong X, He Y, et al. Effects of laser wavelength on properties of coal LIBS spectrum [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(6): 1890-1895.
 钱燕,钟厦,何勇,等.激光波长对煤激光诱导击穿光谱特性影响的试验研究[J].光谱学与光谱分析, 2017, 37(6): 1890-1895.
- [18] Zhang D C, Ma X W, Zhao D M, et al. Rapid detection of chromium in medicinal capsules by LIBS technology [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2013, 33(12): 2070-2073.
 张大成,马新文,赵冬梅,等.药用胶囊中铬元素的 LIBS 快速检测 [J].药物分析杂志, 2013, 33(12): 2070-2073.
- [19] Yan X S, Yang L, Zhang X C, et al. Concept of an accelerator-driven advanced nuclear energy system
 [J]. Energies, 2017, 10(7): 944-956.
- [20] Yang L, Zhan W L. A closed nuclear energy system by accelerator-driven ceramic reactor and extend AIROX reprocessing[J]. Science China Technological Sciences, 2017, 60(11): 1702-1706.
- [21] National Institute of Standards and Technology. Atomic spectral database [Z/OL]. https://www. nist.gov/pml/atomic-spectra-database.