

液相基质激光诱导击穿光谱的关键实验参数优化

李乘, 姚关心, 杨新艳, 秦正波, 郑贤锋, 崔执凤*

安徽师范大学光电材料科学与技术安徽省重点实验室, 安徽 芜湖 241000

摘要 为提高液相基质激光诱导击穿光谱(LIBS)技术的检测灵敏度,必须优化光谱探测系统的关键实验参数。采用液体射流取样技术,以混合水溶液中 Pb、Cr、Cd、Mn、Ca、Al 等金属元素已选定的分析线为研究对象,以金属元素 LIBS 信号的信噪比最大化为优化标准,在增强型电荷耦合器件(ICCD)门宽为 $0.3 \mu\text{s}$ 条件下,对激光脉冲能量、ICCD 门延时、液体样品流速等关键系统参数进行了优化,结果分别为 50 mJ 、 $2.0 \mu\text{s}$ 和 40 mL/min 。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 实验参数优化; 液体射流取样技术; 信噪比

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.073002

Key Experimental Parameter Optimization for Laser Induced Breakdown Spectroscopy of Liquid Matrix

Li Cheng, Yao Guanxin, Yang Xinyan, Qin Zhengbo, Zheng Xianfeng, Cui Zhifeng*

Key Laboratory of Optoelectronic Materials Science and Technology of Anhui Province,
Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China

Abstract In order to improve the detection sensitivity for the technique of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) of liquid matrix, the key parameters of the spectroscopic detection system must be optimized. The liquid jet sampling technique is adopted. The analysis lines of six metal elements of Pb, Cr, Cd, Mn, Ca, and Al mixed in an aqueous solution are selected. The maximization of the signal-to-noise ratio of LIBS signals for each metal element is used as the optimizing criterion. When the gate width of an intensified charge-coupled device (ICCD) is $0.3 \mu\text{s}$, the key system parameters of laser pulse energy, ICCD gate delay and liquid sample flow rate, are optimized as 50 mJ , $2.0 \mu\text{s}$ and 40 mL/min , respectively.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; experimental parameter optimization; liquid jet sampling technique; signal to noise ratio

OCIS codes 300.6365; 350.5400; 140.3440

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术,是一种新兴的光谱分析方法,具有快速、可实时在线、无需样品预处理、能够同时测量多种元素等优点^[1-3]。LIBS 技术利用高功率短脉冲激光烧蚀并激发待测样品产生激光等离子体,通过测定激光等离子体的发射光谱结构来判断样品中的元素组成,通过测定特征谱线强度来确定元素含量,从而实现对待测样品的定性

和定量分析^[4-5]。经过 20 多年的发展,LIBS 技术已实现对固、液、气态物质的检测^[6-10],各种商品化的 LIBS 设备以及分析算法层出不穷^[11-14],但如何提高检测灵敏度和精确度仍是需要直视的问题。对实验参数进行优化是改善此问题的第一步,也是重要的一步。实验参数的优化应以得到 LIBS 信号的最大信噪比为标准;然而,以前报道的参数大多以 LIBS 信号的最大信背比为依据^[6,15-16]。实际上,背景信号强度可以直接扣除,对 LIBS 的探测灵敏度并无

收稿日期: 2018-09-29; 修回日期: 2018-10-13; 录用日期: 2018-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(61475001)、国家自然科学基金青年基金(61805002)、安徽省重点研究与开发计划(1804a0802193)、安徽高校自然科学研究项目(KJ2018A0308)、安徽师范大学创新基金(2018XJJ104)

* E-mail: zfcui@ahnu.edu.cn

影响,而噪声信号无法扣除,且直接影响 LIBS 的探测灵敏度;因此,以 LIBS 信号的最大信噪比为标准对关键参数进行优化是非常重要的。同时,在最优化实验参数下测定的各种元素出现的各电离级次无干扰谱线的积分强度值更准确,所得的激光等离子体满足局部热平衡和光学薄条件,而只有在满足以上两个条件下计算得到的等离子体电子温度、电子数密度才有意义。

根据先前的工作可知^[17-18],对于液相 LIBS,激光脉冲能量、增强型电荷耦合器件(ICCD)门延时、液相样品流速等都是影响较大的关键实验参数。对这些参数进行优化,在提高 LIBS 检测的灵敏度方面具有重要作用。先前的工作对光谱随实验参数变化的趋势缺乏必要的理论解释,但这些对于 LIBS 的基础理论研究来说不可或缺。

本文以混合水溶液中 Pb、Cr、Cd、Mn、Ca、Al 等金属元素已选定的分析线为研究对象,以金属元素 LIBS 信号的信噪比最大为优化标准,对激光脉冲能量、ICCD 门延时、液体样品流速等关键系统参数进行优化,以为后续工作提供帮助。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示,由激光光源、射流取样系统、光谱探测和信号采集系统等组成。

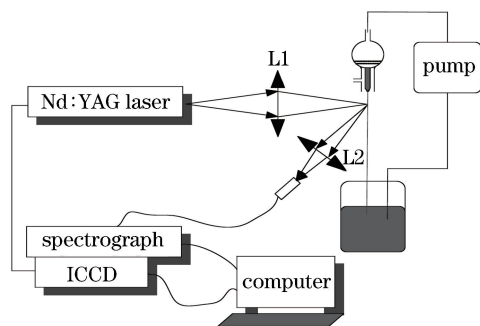


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

激光光源采用 Q-switched Nd:YAG 激光器(LAB170-10, Spectra-Physics 公司, 美国), 波长为 532 nm, 脉宽为 7 ns, 重复频率为 10 Hz, 单脉冲能量在 300 mJ 以下可调。

实验采用液体射流取样技术,混合水溶液经过一个直径为 0.5 mm 的喷嘴形成稳定的液体射流,通过蠕动泵控制液体的流速。脉冲激光经过焦距为 30 cm 的石英透镜(L1)垂直聚焦于喷嘴下方的射流表面,对样品进行烧蚀,等离子体产生的 LIBS 信号

经焦距为 5 cm 的成像透镜(L2)成像于光纤探测探头窗口,聚焦透镜和成像透镜均放置在二维可精确调节的平台上。经前期工作得出,调节 L1 的焦点位置,可以改变激光脉冲束垂直入射到喷嘴下端 5 mm 射流前表面处的激光功率密度。

LIBS 信号通过中阶梯光栅光谱仪(ARYELLE 200, LTB, 德国)后,由 ICCD(ANDOR, DH334, iStar, 美国)进行探测,激光工作在外触发状态,ICCD 门信号由激光的 Q 开关触发。ICCD 输出信号接入计算机,计算机利用 Sophi 软件控制 ICCD 的门宽、延时、光谱平均次数、曝光时间、增益,并完成信号的采集和处理。本实验的光谱平均次数为 20,ICCD 门宽、曝光时间和增益分别为 0.3 μs 、20000 ms 和 3000,固定不变。

3 实验结果

本实验的混合水溶液由待分析样品与二次蒸馏水按一定比例配置而成,具体金属元素与其质量分数(单位为 10^{-6} ,在液相基质中近似等于 mg/L)如表 1 所示。

表 1 混合水溶液中所包含的重金属元素及其质量分数

Table 1 Heavy metal elements and their mass concentrations in mixed solution

Element	Chemical formula	Molecular weight of solute	Mass concentration / 10^{-6}
Cr	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266.50	200
Cd	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	228.40	3000
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331.23	500
Mn	MnCl_2	125.84	200
Ca	CaCl_2	111.00	5
Al	AlCl_3	113.34	100

实验前,参照原子光谱标准与技术数据库(NIST)和激光等离子体发射光谱结构,对测定的样品中各元素发射光谱线进行了归属,结果如表 2 所示。

对比相同元素各条谱线的强度与背景,可挑选出每种元素信噪比较大的谱线作为优化实验参数值的分析谱线。考虑到中阶梯光栅光谱仪对不同波长的采集效率不同,应使所选谱线尽量集中在重金属元素原子谱线相对集中的 300~520 nm,具体情况如表 3 所示,其中第一电离能反映了元素被激发的难易程度。Ca 属于极易被激发元素,特征谱线 422.673 nm 的第一电离能为 2.933 eV,而 Cd 本身属于难被激发元素,特征谱线 508.582 nm 的第一

表2 原子线及其离子线归属

Table 2 Assignments of atom lines and their ion lines

Element	Spectral wavelength/nm
Cr I	302.156, 357.868, 359.348, 360.532, 425.433, 427.481, 428.973, 520.451, 520.602, 520.841, 540.978
Cr II	283.563, 284.324, 284.983,
Cd I	228.802, 326.105, 346.62, 346.766, 361.051, 361.287, 467.815, 479.991, 508.582, 643.847
Pb I	261.418, 280.2, 283.305, 363.957, 368.346, 405.781
Mn I	279.482, 279.827, 280.108, 403.076, 403.307, 403.449 475.404, 478.343, 482.352.
Mn II	257.61, 259.372, 260.568, 293.305, 293.931, 294.921
Ca I	422.673, 445.478, 612.222,
Ca II	393.366, 396.847,
Al I	309.271, 394.401, 396.152

表3 分析谱线、第一电离能及激发难易程度

Table 3 Analytical spectral lines, first ionization energies and excitation difficulty levels

Element	Analytical spectral line /nm	First ionization energy /eV	Excitation difficulty level
Pb	405.781	4.375	Medium
Cr	425.433	2.913	Easy
Cd	508.582	6.383	Hard
Mn	403.076	3.075	easy
Ca	422.673	2.933	easy
Al	396.152	3.141	easy

电离能达到 6.383 eV,这也很好地解释了表 1 中 Ca 的质量分数只有 5×10^{-6} ,而 Cd 则达到了 3000×10^{-6} 。这是因为 Ca 的特征谱线很灵敏,极其容易被探测,如果将其浓度增大,可能造成自吸收现象,而 Cd 只有在较大浓度时才能被探测到。

为减少光谱强度的相对误差,每幅光谱由 200 个激光脉冲累积叠加得到,谱线强度和背景由连续采样 20 次平均得到,噪声强度通过测定的 20 次该谱线附近区域背景信号的标准偏差算出,测定的各元素的 LIBS 信号如图 2 所示。

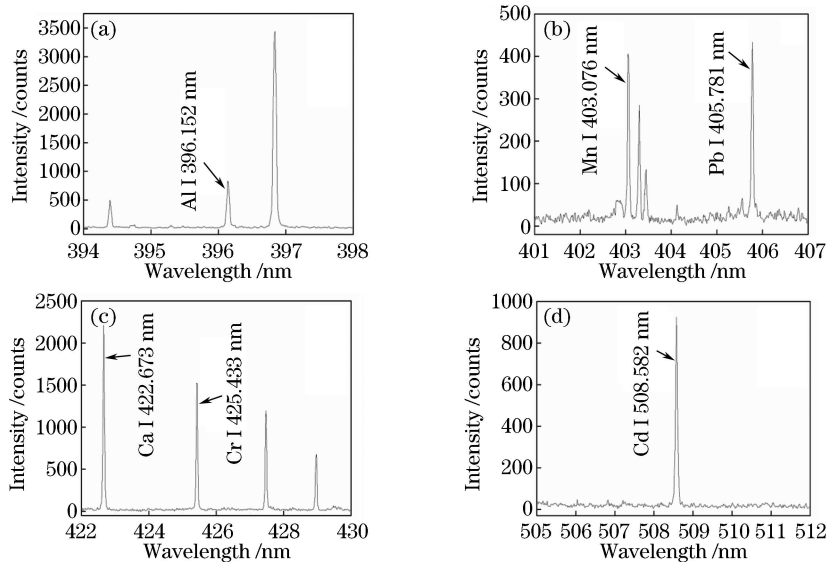


图2 混合水溶液中重金属元素的 LIBS。(a) Al;(b) Mn,Pb;(c) Cr,Ca;(d) Cd

Fig. 2 LIBS of each heavy metal element in mixed solution. (a) Al; (b)Mn, Pb; (c) Cr, Ca; (d) Cd

3.1 激光脉冲能量优化

对于液相 LIBS 而言,最主要的是获取等离子体,对激光脉冲能量的基本要求是达到等离子体的击穿阈值,因此激光脉冲能量不能过小。随着激光脉冲能量加大,激光对液体的烧灼量会变大,诱导产生的等离子体也会不同。图 3 给出了 LIBS 光谱图

随激光脉冲能量的变化趋势。在低能量时,光强有所增加,背景强度变化不太明显,但当光强到达 60 mJ 以后,背景强度上升明显。这是由于随着激光脉冲能量增加,等离子体温度和电子数密度增加,等离子体韧致辐射较为严重,所以继续增大激光脉冲能量会使激光器处于高负荷状态,意义不大。

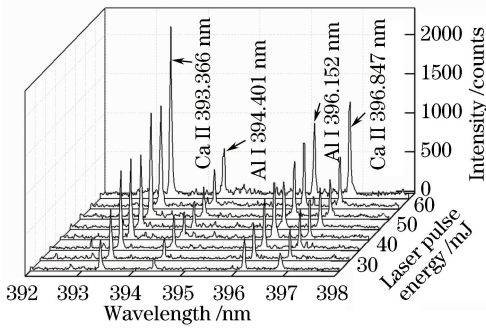


图3 LIBS 随激光脉冲能量的变化曲线

Fig. 3 LIBS versus laser pulse energy

因此,激光脉冲能量设定在 25~70 mJ 变化较为合适。将 ICCD 延时定为 1.8 μs , 在流速为 50 mL/min 条件下进行探测,经数据处理后的结果如图 4 所示,各元素的 LIBS 信号的信噪比 R_{SN} 在 25~50 mJ 范围内持续增大,在 50 mJ 条件下达到最大,之后信噪比不断减小。这是因为随着激光脉冲能量增加,谱线强度逐渐增大,同时,噪声强度也在不断变大,但从图 3 可以看出,谱线强度的增幅更大。当激光脉冲能量达到 50 mJ 以后,随着激光对液体的烧蚀量进一步增大,产生的蒸汽团会阻碍激光与液体间的作用,导致噪声强度增大的幅度超过谱线强度增大的幅度。因此,优化后的激光脉冲能量值设定为 50 mJ。

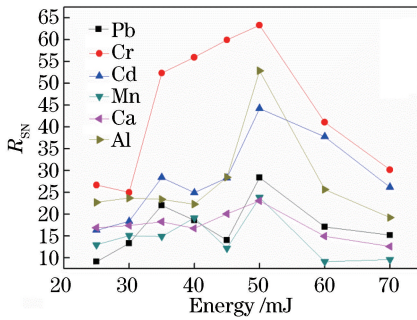


图4 R_{SN} 随激光脉冲能量的变化曲线

Fig. 4 R_{SN} versus laser pulse energy

3.2 ICCD 门延时优化

激光诱导产生的等离子体是一个瞬态光源,随时间将发生快速变化,因此发射光谱的特性也有所区别。图 5 给出了 LIBS 光谱图随延时变化的趋势。从图中可以看出,延时在 0.8 μs 之前光强和背景都很大,且延时越小呈现的特征越明显,而当延时在 2.8 μs 以后,LIBS 信号基本消失,背景强度也趋近于零。这是因为等离子产生初期,等离子体温度和电子数密度较高,韧致辐射较为严重,背景强度较强;到了等离子体产生中后期,等离子体经历膨胀、

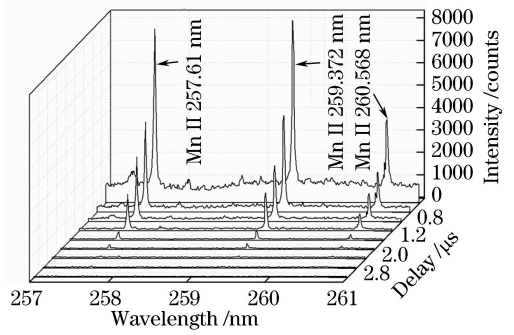


图5 LIBS 随 ICCD 门延时的变化曲线

Fig. 5 LIBS versus ICCD gate delay

缩小和湮灭的过程,等离子体温度和电子数密度较低,光强和背景强度也随之变弱。因此,延时选在 1.0~2.4 μs 进行分析较为合理。将脉冲激光能量定为 50 mJ、流速定为 50 mL/min,测定 ICCD 延时从 1.0~2.4 μs 的 LIBS 信号,得到的各元素 LIBS 信号的信噪比变化情况如图 6 所示, R_{SN} 基本呈现出先增大后减小的趋势,峰值在 2.0 μs 。这是因为随着延时变大,等离子体电子温度和电子数密度不断减小,使得电子与激发态原子之间的非弹性碰撞几率减小,激发态原子数目减少,导致信号强度和噪声均减小,而开始时信号强度减小地较慢,2.0 μs 以后信号强度的衰减幅度快于噪声,所以 R_{SN} 会先增大后减小,故延时的最优值设置为 2.0 μs 。

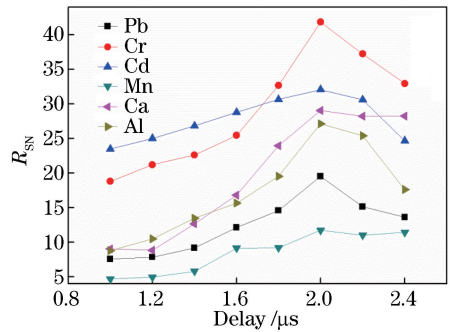


图6 R_{SN} 随 ICCD 门延时的变化曲线

Fig. 6 R_{SN} versus ICCD gate delay

3.3 液体样品流速优化

将激光脉冲能量固定为 50 mJ、ICCD 门延时定为 2.0 μs ,通过蠕动泵控制液体样品流速,每次变更流速后,先等待 20 min,使射流真正稳定后再进行测量,测定流速在 30~60 mL/min 的 LIBS 信号。经数据处理后的结果如图 7 所示,各元素 LIBS 信号的信噪比也是先增大后减小。这主要是因为流速对光谱信号强度基本没影响,影响主要体现在噪声方面。当流速为 30 mL/min 时,液注周围有雾状小液珠,使噪声强度增大,而当流速到达 40 mL/min

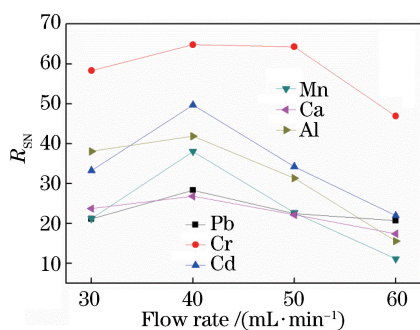


图7 信噪比随液体流速的变化曲线

Fig. 7 R_{SN} versus liquid flow rate

时,射流真正达到稳定,再次增大流速时,稳定的射流又被破坏,导致噪声增大,信噪比减小,因此流速的最优值应是 40 mL/min。

4 结 论

以最大化 LIBS 信号的信噪比为光谱探测系统参数优化依据,测定了混合水溶液中 Pb、Cr、Cd、Mn、Ca、Al 等 6 种元素的 LIBS 信号的信噪比随系统关键参数变化的关系,得出了优化后的实验参数:激光脉冲能量为 50 mJ,ICCD 门延时为 2.0 μ s,样品流速为 40 mL/min。从所测光谱图中可明显看出,各元素信噪比均在 100 倍以上。后续实验结果证实,以最优化实验参数测定 LIBS 信号,LIBS 检测灵敏度显著提高。分析在此情形下得到的激光等离子体的性质,可为后续探索液相基质激光诱导击穿光谱定量分析方法提供实验方案。

参 考 文 献

[1] Wang Z, Yuan T B, Hou Z Y, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in China [J]. *Frontiers of Physics*, 2014, 9(4): 419-438.

[2] Elhassan A. Short review of laser-induced breakdown spectroscopy for corrosion diagnostic [C]. *International Conference on Laser Applications*, 2011, 1380(1): 65-69.

[3] Bol'Shakov A A, Yoo J H, Liu C Y, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in industrial and security applications [J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): C132-C142.

[4] Rai V N, Thakur S N. *Laser-induced breakdown spectroscopy* [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2007: 83-111.

[5] Noll R. *Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2012: 207-220.

[6] Feng Y, Yang J J, Fan J M, *et al.* Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy of a liquid jet [J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): C70-C74.

[7] Wall M, Sun Z W, Alwahabi Z T. Quantitative detection of metallic traces in water-based liquids by microwave-assisted laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2016, 24(2): 1507-1517.

[8] Aguirre M A, Legnaioli S, Almodóvar F, *et al.* Elemental analysis by surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy combined with liquid-liquid microextraction [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 79/80: 88-93.

[9] Gaudiuso R, Dell'Aglio M, de Pascale O, *et al.* Laser-induced plasma analysis of copper alloys based on local thermodynamic equilibrium: an alternative approach to plasma temperature determination and archeometric applications [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 74/75: 38-45.

[10] Jia Y, Zhao N J, Liu W Q, *et al.* Continuous online detection method of heavy metals in water based on LIBS technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(6): 0611001.

贾尧, 赵南京, 刘文清, 等. 基于 LIBS 技术的水体重金属连续在线检测方法 [J]. *中国激光*, 2018, 45(6): 0611001.

[11] Connors B, Somers A, Day D. Application of handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to geochemical analysis [J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, 70(5): 810-815.

[12] Lin Q Y, Zha F F, Wang J, *et al.* Development and application of handheld instrument based on laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2015(6): 50-54.

林庆宇, 查方发, 王杰, 等. 高能手持式激光诱导击穿光谱分析仪器的研制及相关应用 [J]. *现代科学仪器*, 2015(6): 50-54.

[13] Yu Y, Zhao N J, Meng D S, *et al.* Research on detection of heavy metals in soil by polarization resolved laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(8): 0811001.

余洋, 赵南京, 孟德硕, 等. 基于偏振分辨 LIBS 技术的土壤重金属检测研究 [J]. *中国激光*, 2018, 45(8): 0811001.

[14] Liu S S, Zhang J, Lin S H, *et al.* Quantitative analysis of copper element in pig feed using laser induced breakdown spectroscopy combined with CARS algorithm [J]. *Laser & Optoelectronics*

- Progress, 2018, 55(2): 023001.
- 刘珊珊, 张俊, 林思寒, 等. 激光诱导击穿光谱结合竞争自适应重加权采样算法对猪饲料中铜元素的定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(2): 023001.
- [15] Liu H D. Research on the characteristic and application of Laser-induced plasma[D]. Chongqing: Chongqing University of Posts and Telecommunications, 2015: 23-37.
- 刘红弟. 激光诱导等离子体的特性与应用研究[D]. 重庆: 重庆邮电大学, 2015: 23-37.
- [16] Yuan D, Gao X, Yao S, *et al.* The detection of heavy metals in soil with laser induced breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(8): 2617-2620.
- 袁迪, 高勋, 姚爽, 等. 应用 LIBS 技术测量土壤重金属 Cr 含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(8): 2617-2620.
- [17] Wang L, Xu L, Zhou Y, *et al.* Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Al element in AlCl_3 aqueous and mixed compound solutions [J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(4): 0415003.
- 王莉, 徐丽, 周彧, 等. AlCl_3 水溶液和混合溶液中 Al 元素的双脉冲激光诱导击穿光谱[J]. 中国激光, 2014, 41(4): 0415003.
- [18] Yu C Z, Yu W J, Yang C, *et al.* Optimization of experimental parameters of LIBS of heavy metal elements in liquid matrix[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2017, 34(1): 95-100.
- 禹纯子, 俞卫佳, 杨超, 等. 液相基质中重金属元素激光诱导击穿光谱实验参数的优化[J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34(1): 95-100.