

水中铅元素的激光诱导击穿光谱-激光诱导荧光超灵敏检测

杨宇翔, 康娟, 王亚蕊, 陈钰琦, 李润华

华南理工大学物理与光电学院, 广东 广州 510641

摘要 为了实现对水中有害重金属元素铅的超灵敏快速检测, 保证饮用水源的安全, 对激光诱导击穿光谱(LIBS)-激光诱导荧光(LIF)联用技术进行研究; 采用木片吸水将液体样品分析转换为固体样品分析, 消除了采用 LIBS 技术直接分析水样品时水对原子辐射以及光学收光系统的影响; 采用一束可调谐染料激光共振激发激光等离子体中的铅原子, 探测其 LIF 以大幅提高光谱分析的灵敏度; 在优化的实验条件下得到水中铅的校正曲线。结果表明, 在当前实验条件下铅的检出限可达到 3.2×10^{-9} , LIBS-LIF 联用技术结合木片吸水法可以直接应用于水环境中痕量铅元素的超灵敏快速检测, 从而可监控有害重金属造成的水源污染。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 激光诱导荧光; 铅; 超灵敏检测; 水

中图分类号 O433 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.1130001

Super Sensitive Detection of Lead in Water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Combined with Laser-Induced Fluorescence Technique

Yang Yuxiang, Kang Juan, Wang Yarui, Chen Yuqi, Li Runhua

School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology,

Guangzhou, Guangdong 510641, China

Abstract To realize the super sensitive detection of the toxic heavy metal element lead and to ensure safety of drinking water, we study the combined technique of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) with laser-induced fluorescence (LIF) technique. A wood slice is used to absorb water to convert liquid samples analysis into solid samples analysis, which eliminates the influence of water on atomic emission as well as an optical collecting system in direct analysis of liquid samples with LIBS. Meanwhile, a beam of tunable dye laser is used to excite lead atoms in laser-induced plasma resonantly, and LIF of lead is detected to improve its spectral analysis sensitivity significantly. A calibration curve of lead in water is obtained under optimized experimental conditions. The detection limit of lead in water is determined to be 3.2×10^{-9} under current experimental conditions. It is demonstrated that the LIBS-LIF technique combined with the method of selecting a wood slice as a water absorber can be applied to realize direct, fast, and super sensitive detection of trace lead in water, thus the water pollution due to toxic heavy metals can be monitored.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; laser-induced fluorescence; lead; super sensitive detection; water

OCIS codes 300.2530; 300.6210; 300.6365

1 引言

铅元素是一种毒性较强的有害重金属元素, 美国国家环境保护局(EPA)标准规定水中铅元素的质量分数不得超过 1.5×10^{-8} 。传统的仪器分析方法, 如原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合

收稿日期: 2017-06-12; **收到修改稿日期:** 2017-06-27

基金项目: 国家 973 计划(2012CB921900)、国家自然科学基金(11274123, 11304100)

作者简介: 杨宇翔(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事光电子学与光电技术方面的研究。E-mail: 550876738@qq.com

导师简介: 李润华(1967—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光电子学与光电技术方面的研究。E-mail: rhli@scut.edu.cn

(通信联系人)

等离子体质谱法等,虽然可以实现水中铅元素的高灵敏度检测,但受仪器设备和样品准备流程等的限制而仅限于在实验室分析中使用。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术具有野外或现场快速分析的优势。近年来,随着激光和光电检测技术的发展,研究者一直尝试利用 LIBS 技术对水中的重金属进行直接分析。一般的做法是将激光聚焦于静止^[1]或流动的水体表面^[2],亦或是液体喷流的表面^[3-6],然后对产生的激光等离子体的原子光谱进行分析。虽然利用 LIBS 技术可以在现场直接对水样实施检测,但是存在 2 个主要问题:一是水的溅射会影响收光元件的透光性能;二是水会导致激光等离子体中的原子辐射快速猝灭,缩短原子辐射寿命,降低辐射强度。这会降低光谱分析的灵敏度,难以满足对水中痕量有害重金属元素高灵敏度检测的要求。采用超声雾化水样品技术仅能克服第一个问题,而且也难以获得较高的光谱分析灵敏度^[7]。为了解决采用 LIBS 技术分析水样品时灵敏度不高的难题,研究者采用不同的方法将水中的金属元素转移到固体样品中,如利用纯碳^[8]、石墨^[9-10]、木片^[11]吸水,以及利用电化学富集的方法^[12-13]将水中的金属离子富集到其他金属表面,然后再利用 LIBS 技术对固体样品进行光谱分析。这些方法可以避免直接分析水样品时存在的问题,显著提高了光谱分析的灵敏度。为了进一步提高采用 LIBS 技术分析水中重金属时的光谱分析灵敏度,研究者对新的光谱技术进行了探索,如双脉冲 LIBS 技术^[2,5-6]。此外,Ho 等^[14]采用波长为 193 nm 的 ArF 深紫外激光的激光增强原子荧光(LEAF)技术实现了水中铅元素的高灵敏度检测,铅元素的检出限达到了 2.4×10^{-10} 。Loudyi 等^[15]、Lui 等^[16]采用 LIBS 技术与激光诱导荧光(LIF)技术联用的方法来分析水中的铅元素,采用流动样品或液体喷流样品时,铅的检出限分别可以达到 3.9×10^{-8} 和 3.5×10^{-8} 。

为了大幅提高水中痕量铅元素的光谱分析灵敏度,为自然水体中的有害重金属污染分析提供一种有效的技术途径,本文采用 LIBS-LIF 联用的光谱技术,并辅助以木片吸水的液-固转换样品前处理方法,实现了水中痕量铅元素的超灵敏检测。

2 实 验

2.1 可调谐染料激光器的搭建

为了采用 LIBS-LIF 联用技术实现水中铅元素的超灵敏检测,在实验室自行搭建了一套完整的可调谐染料激光系统。该激光系统的结构示意图如图 1 所示。在该系统中,电光调 Q Nd:YAG 激光器的脉宽为 12 ns,重复频率为 5 Hz,将其输出的 532 nm 二倍频激光作为抽运激光。激光经分束片(BS)后,30% 的反射光经焦距 $f=15$ cm 的柱透镜 L_1 聚焦于振荡级染料池 C_1 。振荡级由调谐光栅、双棱镜 P_1 和 P_2 组成的 5 倍扩束系统、小孔光阑 A_1 、染料池 C_1 和激光输出镜(LM)组成。光栅的安置采用自准直的 Littrow 结构,转动光栅的角度可以实现波长调谐。满足谐振条件的激光在谐振腔内形成激光振荡,部分激光通过 LM 输出。

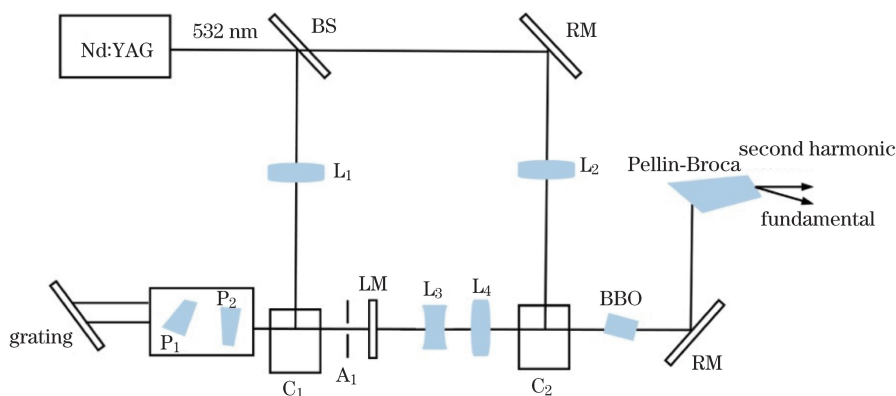


图 1 自行搭建的染料激光器的结构示意图

Fig. 1 Diagram of home-made dye laser

波长为 532 nm 的剩余抽运光经反射镜(RM)反射后由焦距 $f=15$ cm 的柱透镜 L_2 聚焦于放大级染料池 C_2 ,振荡级输出的激光束经过由凹透镜 L_3 和凸透镜 L_4 组成的望远镜型扩束系统,扩束 2 倍后再在放大级

染料池被放大。放大的染料激光入射至倍频晶体偏硼酸钡(BBO),并经由反射镜和 Pellin-Broca 棱镜将基频和倍频激光分开。实验中使用的激光染料为若丹明 6G,以无水酒精作为溶剂,振荡级和放大级的溶液浓度分别为 2×10^{-4} mol/L 和 1.5×10^{-5} mol/L。染料溶液在小型循环泵驱动下进行循环。

采用微型单色仪(DS-160 型,天津市拓普仪器有限公司)对基频激光波长进行初步测量,并大致定位于所需要的波长附近,最后通过观测铅原子的 LIF 信号对染料激光的波长进行精确定位。

2.2 LIBS-LIF 联用技术的实验装置

LIBS-LIF 联用技术的实验装置示意图如图 2 所示, PMT 为光电倍增管。Model 9520 型四通道脉冲信号发生器用于触发染料激光器的抽运光源 Nd:YAG1 和 LIBS 的激光光源 Nd:YAG2。这 2 台光电调 Q Nd:YAG 激光器的脉宽均为 12 ns,工作重复频率设定为 5 Hz。通过设定脉冲信号发生器通道参数可以调节 LIF 激光脉冲相对于 LIBS 激光脉冲的延时。

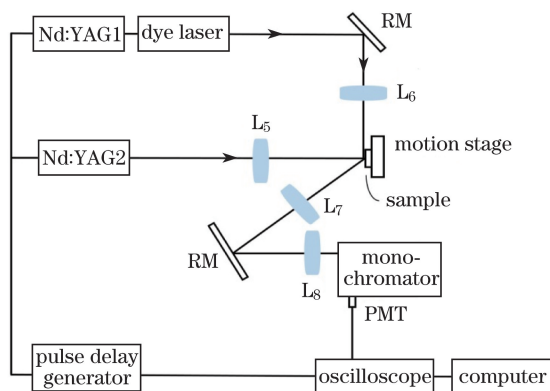


图 2 LIBS-LIF 联用技术实验装置示意图

Fig. 2 Experimental setup diagram of LIBS-LIF technology

Nd:YAG2 输出能量为 15 mJ 且波长为 1064 nm 的基频激光,经焦距 $f = 7.5$ cm 的球透镜 L_5 后聚焦于样品表面产生激光等离子体。样品为吸水后又经干燥处理的木片,木片固定在一个二维运动的平台上,实验过程中平台以 0.5 mm/s 的速度保持匀速运动。倍频后的染料激光经焦距 $f = 15$ cm 的石英球透镜 L_6 后会聚于激光等离子体,共振激发其中的铅原子。输出的染料激光经倍频后得到波长为 283.31 nm 的紫外激光,其单脉冲能量稳定在 80 μ J 左右。

图 3 所示为 LIF 实验中涉及的部分铅原子能级及 LIF 的激发与探测波长。由图 3 可知,波长为 283.31 nm 的共振激光将基态 3P_0 上的铅原子激发到 3P_1 的上能级,从上能级向 3P_2 下能级辐射出波长为 405.78 nm 的荧光,探测该荧光可以完全避开激光的干扰,从而获得较大的信号背景比。

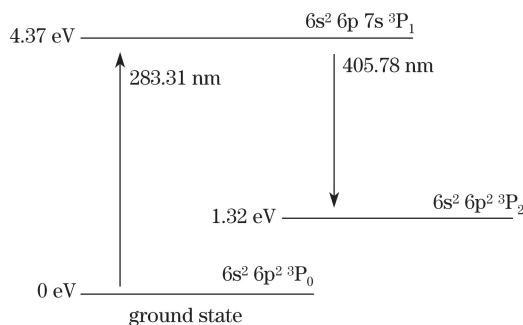


图 3 LIF 实验中涉及的部分铅原子能级及 LIF 的激发与探测波长

Fig. 3 Partial energy levels of lead atoms corresponding to LIF experiment as well as exciting and detecting wavelengths of LIF

激光等离子体以及铅原子 LIF 的光辐射经过透镜 L_7 、RM 以及透镜 L_8 收光后,会聚在一台单色仪的入射狭缝处。光电倍增管输出的信号直接送到一台带宽为 500 MHz 的数字存储示波器[Model DS-3502 型,固纬电子(苏州)有限公司]中进行信号平均,其波形数据可以先存储在 U 盘中,然后利用计算机进行后续处理。

2.3 样品的制备

为了制定分析的工作曲线或校正曲线,分别利用 PbCl_2 分析纯和纯净水配制含铅量不同的水溶液。首先配制铅质量浓度为 2 mg/L 的母液,然后以此为基础进行逐步稀释。每次稀释前,原液都要进行充分搅拌,以保证样品浓度的均匀性。将一种白杨木木质的厚度为 1 mm 的大木片剪成多片 $3.0 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm}$ 的小木片,将其放入配制好的溶液中浸泡 2 min ,之后取出并晾干, 2 min 后将该木片固定到 xoy 二维运动平台上,利用 LIBS-LIF 联用技术对铅元素进行分析。木片在使用之前先用 LIBS-LIF 联用技术进行检测,没有检测到铅原子的辐射信号,说明该木片未被铅污染,这有助于提供零背景进行检测分析。由于木片来自同一种木质,因此不同木片的物理特性基本一致。实验结果表明,通过适当的信号对不同木片的测量结果进行平均,相对标准偏差(RSD)可以控制在 5% 以内。由此可知,对于同一材质的木片,不同木片因基质的微小差异对测量结果造成的影响可以控制在误差范围内。

3 结果与讨论

3.1 时域图

只有 LIBS 激光作用时, 405.78 nm 波长处等离子体辐射信号的时域图如图 4(a)所示,其中包含了寿命较短的连续背景辐射信号和铅原子的辐射信号。对应于 LIBS 的 1064 nm 激光脉冲的单脉冲能量为 12 mJ 。当使用具有一定延时($T_d = 6 \mu\text{s}$)的可调谐染料激光二次激发激光等离子体时,如果激光的波长为非共振波长,则看不到任何 LIF 信号,此时的时域图同图 4(a);调节染料激光的波长,当倍频后的激光波长 283.31 nm 与铅原子能级共振时,可以看到铅的 LIF 信号,此时的时域图如图 4(b)所示。由图 4(b)可见,LIF 信号的寿命非常短,荧光维持的时间仅约为 20 ns ,略长于激光脉冲的时间;但是在 LIF 信号出现的很小的一个时间段内,信号背景比非常大,这对提高铅的分析灵敏度有很大帮助。

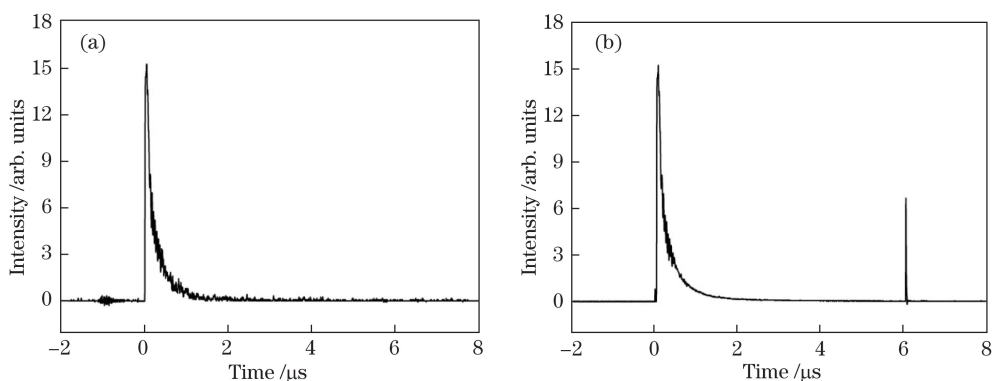


图 4 (a)只有 LIBS 作用时和(b)LIBS-LIF 共同作用时在波长 405.78 nm 处等离子体辐射信号的时域图

Fig. 4 Temporal profiles of plasma emission signal at wavelength of 405.78 nm with

(a) LIBS only and (b) LIBS-LIF

3.2 脉冲延时的影响

当 LIBS 的激光作用于样品时,所激发的等离子体有一个逐步降温的过程,时间越长,等离子体辐射造成的背景越小,处于基态上的铅原子数量越多,但同时也要考虑粒子运动导致的激光作用区间的粒子数减少。由于本实验中 LIF 共振激发的下能级为基态,因此需要寻找合适的延时,以获得最佳的荧光信号背景比。

图 5 所示为铅原子 LIF 的信号强度和等离子体辐射背景之比与 2 个激光脉冲相对延时之间的关系。由图 5 可知,当延时较短时,由于等离子体辐射背景较大而基态粒子布居数较小,因此呈现的信号背景比较小;当相对延时较长时,虽然基态上的粒子布居数较大,等离子体辐射背景很小,但是粒子的运动使得部分粒子飞离激光作用区间,仍然导致信号背景比减小。在波长为 1064 nm 、能量为 12 mJ 的激光作用下,延时约 $12 \mu\text{s}$ 时测得的信号背景比最大,因此在建立校正曲线时应保持该最佳相对延时的实验条件。

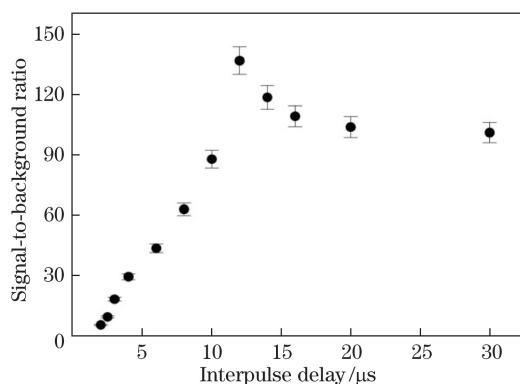


图 5 铅原子 LIF 的信号背景比与激光脉冲延时之间的关系

Fig. 5 Relationship between signal-to-background ratio and interpulse delay of LIF for lead atoms

3.3 信号稳定性

实验中信号的稳定性受以下 2 个因素的影响:

1) 木片不同位置吸水的差异。由于实验过程中样品平台进行匀速平移运动,因此每次采集的信号来自木片表面不同位置的样品,通过多脉冲的数学平均即可得到一个木片整体的平均测量结果,从而大幅减小了空间位置的差异对信号的影响。

2) 激光脉冲能量的起伏变化。对信号进行多脉冲的数学平均可以减小激光脉冲能量起伏的影响。实验结果表明,在数字存储示波器设定平均脉冲数为 128 的条件下,对铅质量浓度为 1 mg/L 的水溶液样品进行分析,重复 6 次测量实验结果的相对标准偏差(RSD)为 4.9%。可见,因不同木片或同一木片不同位置吸水的微小差异对信号造成的影响可以通过多脉冲的信号平均技术进行减小。

3.4 校正曲线

为了对水环境中的痕量铅进行定量分析,需要制定低浓度时的校正曲线。在铅质量浓度为 0.5 mg/L 的条件下,制备不同浓度的样品,并以 LIBS-LIF 联用技术作为测量分析手段,得到校正曲线,如图 6 所示。实验中 LIBS 激光的能量为 12 mJ, 283.31 nm 共振激光的脉冲能量约为 80 μJ , 脉冲延时为 12 μs 。每次测量时,为了提高测量信号的稳定性,需要采用数学平均的方法来降低激光脉冲能量起伏以及木片质地的非均匀性等对信号造成的影响。信号平均的脉冲数由数字存储示波器设定为 128。信号强度采用示波器记录到的平均信号的峰值强度。

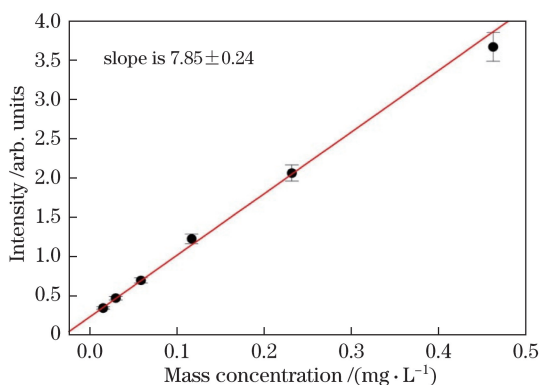


图 6 低浓度时采用 LIBS-LIF 联用技术制定的分析水中铅的校正曲线

Fig. 6 Calibration curve for analyzing lead in water formulated by LIBS-LIF simultaneous technique at low concentration

3.5 背景标准偏差和检出限

衡量一种光谱技术对某元素的分析灵敏度,通常采用该元素的检出限这一技术指标。按照国际通用的 3σ (σ 为标准偏差) 原则,当信号达到背景标准偏差的 3 倍时所对应的样品浓度即为该元素的检出限

x_{lod} , 即

$$x_{\text{lod}} = 3\sigma_b/s, \quad (1)$$

式中 s 为元素校正曲线的斜率, σ_b 为背景的标准偏差。

为了得到铅的检出限, 需要知道背景的标准偏差。实验中以不含铅的空白样品进行分析, 重复测量 10 次。为了进一步避免样品被污染而造成铅原子辐射对背景的贡献, 将检测波长调整至 404 nm 以避免铅原子辐射。通过统计这 10 次测量的结果得出背景的标准偏差为 0.0083, 如图 7 所示。由此计算出当前实验条件下对水中铅元素的检出限为 3.2×10^{-9} 。文献[15]和文献[16]同样采用 LIBS-LIF 联用检测技术, 但是直接分析流动水面或水的喷流, 计算得到铅元素的检出限分别为 3.9×10^{-8} 和 3.5×10^{-8} , 相对于该结果, 本实验中的检出限改善了 10~11 倍。同样, 采用木片吸水的样品前处理方法, LIBS-LIF 联用技术的检出限比利用 LIBS 技术分析水中铅元素时所达到的 7.4×10^{-8} 改善了 22 倍^[11]。该灵敏度完全可以满足对水中痕量铅元素超灵敏快速分析的要求, 并可直接判断水中铅的检出限是否超出了美国 EPA 规定的饮用水中铅质量分数的安全标准 1.5×10^{-8} 。

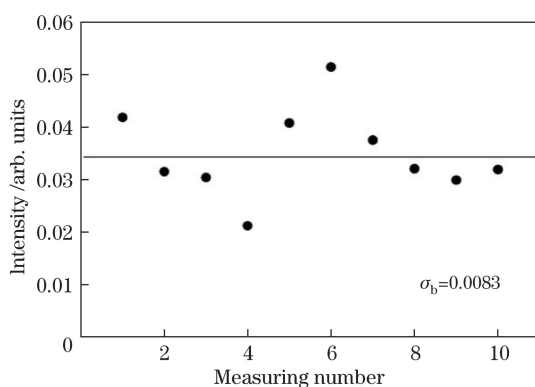


图 7 在波长 404 nm 处重复测量 10 次得到的背景强度及其标准偏差

Fig. 7 Background intensities at wavelength of 404 nm measured for 10 times repeatedly and their standard deviation

虽然该检测方法对水中铅的检出限为 3.2×10^{-9} , 已经能够满足对水中痕量铅元素超灵敏检测的要求, 但是该检测灵敏度还有进一步提高的空间, 所采取的可能措施包括优化样品前处理流程、采用烘烤的办法降低木片中的水含量、优化 LIBS 的激光聚焦效果, 以及优化染料激光的能量和线宽等。

4 结 论

为了实现水中有害重金属元素铅的超灵敏快速检测, 提出了一种采用木片吸水并晾干, 然后采用 LIBS-LIF 联用技术对水中铅含量进行超灵敏快速检测的技术方案。利用木片吸水的方法将液体样品分析转变为固体样品分析, 可以消除直接分析水样品时水对等离子体中原子辐射及对光学收光系统的影响, 改善了分析效果。采用 LIBS-LIF 联用技术并辅助木片吸水的液-固转换手段, 显著提高了水中痕量重金属元素的光谱检测灵敏度, 在优化的实验条件下, 铅的检出限达到了 3.2×10^{-9} , 能够满足对水环境中痕量有害重金属元素铅的超灵敏检测。包括样品准备时间在内, 该技术一次检测的时间只需 5 min 左右, 检测速度快, 操作简单、易行, 且灵敏度非常高, 可对不同水环境中的有害重金属元素实现超灵敏快速检测。

参 考 文 献

- [1] Fichet P, Mauchien P, Wagner J F, *et al.* Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 429(2): 269-278.
- [2] Rifai K, Laville S, Vidal F, *et al.* Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV-IR double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(2): 276-283.
- [3] Cheri M S, Tavassoli S H, Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2011, 50(9): 1227-1233.

- [4] 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.
- [5] Wang Li, Xu Li, Zhou Yu, *et al.* Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Al element in AlCl_3 aqueous and mixed compound solutions[J]. *Chinese J 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.
- [6] 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.
- [7] Aras N, Yeşiller S Ü, Ateş D A, *et al.* Ultrasonic nebulization-sample introduction system for quantitative analysis of liquid samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2012, 74/75: 87-94.
- [8] Vander Wal R L, Ticich T M, West J R, *et al.* Trace metal detection by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1999, 53(10): 1226-1236.
- [9] Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.* Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(11): 1115002.
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 石墨富集方式下水中痕量元素铅的激光诱导击穿光谱测量[J]. *中国激光*, 2011, 38(11): 1115002.
- [10] 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.
- [11] Chen Z J, Li H K, Liu M, *et al.* Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, 63(1): 64-68.
- [12] Chen Z J, Li H K, Zhao F. Ultra-sensitive trace metal analysis of water by laser-induced breakdown spectroscopy after electrical-deposition of the analytes on an aluminium surface[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(6): 871-875.
- [13] Zhao F, Chen Z M, Zhang F P, *et al.* Ultra-sensitive detection of heavy metal ions in tap water by laser-induced breakdown spectroscopy with the assistance of electrical-deposition[J]. *Analytical Methods*, 2010, 2(4): 408-414.
- [14] Ho S K, Cheung N H. Sub-part-per-billion analysis of aqueous lead colloids by ArF laser induced atomic fluorescence[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(1): 193-199.
- [15] Loudyi H, Rifai K, Laville S, *et al.* Improving laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) performance for iron and lead determination in aqueous solutions with laser-induced fluorescence (LIF)[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(10): 1421-1428.
- [16] Lui S L, Godwal Y, Taschuk M T, *et al.* Detection of lead in water using laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(6): 1995-2000.