

金纳米与磁场作用下 LIBS 检测灵敏度改善研究

郝晓剑*, 唐慧娟, 胡晓涛

中北大学电子测试技术重点实验室, 山西 太原 030051

摘要 针对激光诱导击穿光谱技术(LIBS)中等离子体的发射光谱增强问题, 提出一种磁场增强 LIBS 与纳米颗粒增强 LIBS(NELIBS)相结合的方法。采用热蒸发法在样品表面沉积一层直径 20 nm 的金纳米颗粒。利用波长为 1 064 nm, 最大能量为 200 mJ 的 Nd: YAG 脉冲激光器在室温, 一个标准大气压下对纯铜和黄铜进行诱导击穿。调整激光能量为 30~110 mJ, 分别使用传统 LIBS、磁场增强 LIBS、NELIBS 以及两种方法结合对纯铜进行激光诱导击穿, 得到特征谱线(Cu I 521.8 nm)的强度增强因子和信噪比, 并对其增强机理进行分析。在相同环境下使用四种方式对黄铜和纯铜进行诱导击穿以探测样品中的微量元素。当在样品表面沉淀金纳米颗粒或者将沉淀有金纳米颗粒的样品放在磁场中进行诱导击穿时, 发现纯铜样品的光谱中存在 Mg 元素的特征谱线 Mg II 279.569 nm, 黄铜样品的光谱中存在 Si 元素的特征谱线 Si I 251.611 nm。实验结果表明: 单独施加磁场约束或增加纳米金颗粒均可以有效增强等离子体光谱强度, 但增强效果弱于两种方法结合, 磁场约束对光谱的增强效果弱于 NELIBS 的增强效果。当结合 NELIBS 与磁场约束 LIBS 时, 谱线增强因子最高可达 14.3(Cu I 521.8 nm), 相比于磁场增强 LIBS 和 NELIBS, 最大增强因子分别提高了 28% 和 59%。四种情况中当激光脉冲能量逐渐增大时, 等离子体向外膨胀的强度增大, 磁场产生的洛伦兹力束缚等离子体的能力相对减弱, 同时纳米金颗粒对等离子体发射光谱的增强作用被削弱, 谱线强度降低, 等离子体的增强因子逐渐减小后趋于稳定。通过 NELIBS 与磁场约束 LIBS 结合方式, 不仅可以有效提高等离子体的发射谱线强度, 改善光谱信号信噪比, 而且传统 LIBS 方法中由于谱线强度低、背景噪声大而无法探测的微量元素可以被探测到, LIBS 技术对微量元素的探测能力得到显著提高, 微量元素的探测下限变得更低。NELIBS 与磁场约束 LIBS 结合的方法具有更高的灵敏度和准确度, 为激光诱导击穿光谱技术的谱线增强方法提供了新的思路, 在该领域具有广阔的应用前景。

关键词 纳米金; 磁场; 增强因子; 微量元素

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)05-1599-05

引言

激光诱导击穿光谱技术常用作物质成分分析。通过激光烧蚀物质表面从而形成等离子体, 通过分析等离子体发射出的光谱信号可以有效的分析物质成分与含量。激光诱导击穿光谱技术(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)拥有快速、对样品几乎无损、可以同时进行分析等优点, 这使得 LIBS 技术被应用到许多领域如地质^[1]、煤炭^[2-3]、制药^[4]、环境^[5-6]等不同领域。但是 LIBS 技术存在如强连续背景和探测灵敏度低等缺点。为了提高激光诱导击穿光谱技术

的灵敏度以及准确度, 需要提高等离子体的发射谱线强度, 目前已经有许多方法与理论提高等离子体的发射谱线强度。

外加磁场是一种有效的增强等离子体光谱强度的方法, 陈金忠等^[7]在磁场约束下对土壤进行 LIBS 检测, 发现等离子体的光谱强度与外加磁场强度呈正相关。李百慧等^[8]结合了磁场约束与空间约束, 发现磁空结合的等离子体光谱增强作用高于添加单一空间约束。最近在国外, 待测样品表面沉积纳米金属颗粒以增强等离子体发射光谱强度(nanoparticle enhanced LIBS, NELIBS)成为一种新的方式, 这种方法灵活、耗费低, 能够有效增强等离子体发射光谱强度。A De Giacomo 等^[9]通过在被测铜表面沉积银纳米颗粒使等离子

收稿日期: 2018-03-26, 修订日期: 2018-07-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(61473267), 国防基础科研项目(JSJC2013408C009), 山西省回国留学人员项目(2017-098), 山西省“1331 工程”重点学科建设计划经费项目资助

作者简介: 郝晓剑, 女, 1969 年生, 中北大学电子测试技术重点实验室教授 e-mail: 15536867445m@sina.com

* 通讯联系人

体的发射光谱强度得到了 1~2 个数量级的增强, 并且讨论了在被测样品表面沉积纳米颗粒增强等离子体发射光谱强度的基本机理。Sladkova 等^[10]将表面沉淀银纳米颗粒的铜放在真空环境中以提高等离子体发射谱线的信噪比。国内有些学者虽已开始进行纳米金颗粒的制备及性能分析, 但还未应用在光谱增强方面。外加磁场约束和增加金属纳米颗粒都可以有效改善 LIBS 技术的灵敏度以及准确度, 但两者的结合现在还未有过研究。

本文通过 ChemReveal 激光诱导击穿光谱系统, 结合磁场增强 LIBS 与 NELIBS 以提高 LIBS 技术对微量元素的探测灵敏度。通过磁场约束与金纳米颗粒的联合作用, 激光诱导等离子体的发射光谱信号有了极大的增强, 信噪比得到了改善, 微量元素的探测下限变得更小。

1 实验部分

磁场增强 LIBS 与 NELIBS 结合示意图如图 1 所示。实验中用来激发铜等离子体和接收等离子体光谱的仪器为美国 TSI 公司的 ChemReveal 台式激光诱导击穿光谱仪。此仪器采用一体化设计, 集成激光器、光谱仪和样品仓于一体, 可以进行准确的定性及定量的元素分析。一体机配置为: Nd:YAG 激光器, 波长 1 064 nm, 脉冲宽度 5~10 ns; Echelle 中阶梯 iCCD 高分辨率光谱仪(探测波长范围 200~900 nm), 分辨率小于 0.01 nm, 延迟时间为 0~10 ms, 调整分辨率 100 ns。所用磁铁为尺寸 30 mm×10 mm×5 mm 的长方体永磁铁。纳米金颗粒是指尺寸在 1~100 nm 范围内的金粒子, 具有高电子密度、介电特性和催化作用, 及良好的生物相容性^[11]。所用的纳米金试剂除金元素和微量钠元素外, 无其他种类金属元素, 试剂添加物及含量见表 1。试剂浓度为 1 mg·mL⁻¹, 纳米金直径 20 nm。实验中所用的样品为 99% 纯度的铜和 99% 纯度黄铜, 尺寸均为 100 mm×10 mm×1 mm。

表 1 纳米金试剂微量元素含量

Table 1 Trace element content of Au NPs reagent

组成	含量/%
单宁酸	<0.01
柠檬酸钠	<0.04
叠氮化钠	0.02

在每次实验之前, 首先使用激光器对待测样品表面宽度方向中心区域进行 5 次击打以清洗样品表面, 保证在不同的实验情况下样品表面的相似性。使用毛细吸管在样品被清洗区域滴一滴 0.5 μL 的胶体金溶液并使之蒸发, 以在样品表面沉积一层纳米金颗粒。将样品放置在 XYZ 三维样品台上, 在样品宽度方向放置两块相距 20 mm 极性相反的永磁铁, 形成中心强度为 0.5 T 并向四周逐渐减小的非均匀磁场区域。设置激光器输出能量、重复频率、脉宽等参数, 对样品进行烧蚀。激光光斑直径 200 μm, 通过焦距为 100 mm 的聚焦透镜将激光束聚焦到样品表面使铜样品产生等离子体。通

过光谱仪 ChemLytics 分析软件进行延迟时间和门宽的设置。每次使用激光器进行一次激发并用光谱仪采集等离子体发射的光谱信号。

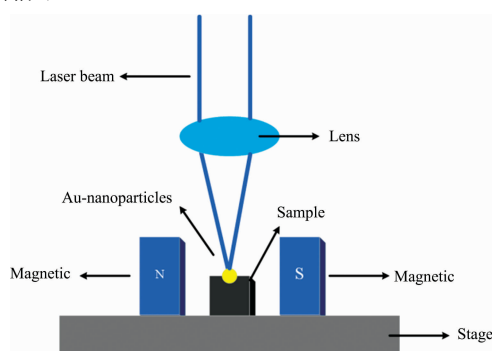


图 1 磁场增强 LIBS 与 NELIBS 结合示意图

Fig. 1 Combination of magnetic field enhanced LIBS and NELIBS

2 结果与讨论

2.1 谱线强度

为了研究纳米金颗粒及外加磁场约束对激光诱导铜等离子体发射光谱的影响, 测量不同约束条件下铜等离子体发射光谱。设置激光器能量为 100 mJ, 激光频率 10 Hz, 脉宽 10 ns, 光谱仪延迟时间为 1 μs, 对样品进行诱导击穿。Cu I 521.8 nm 光谱强度对比图如图 2 所示。当在样品表面沉淀纳米金颗粒时, 激光诱导激发样品后可检测到 Au 的特征谱线, 如图 3 所示。

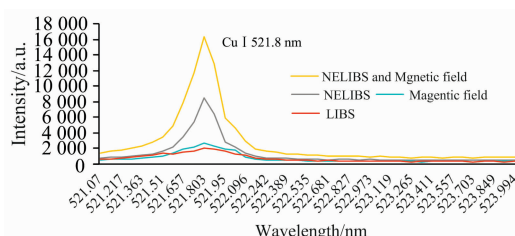


图 2 不同情况下等离子体发射谱线对比图

Fig. 2 Emission spectra of Cu plasma under different condition

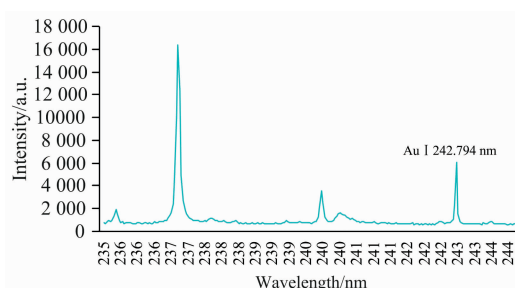


图 3 Au 元素特征谱线

Fig. 3 Characteristic line of Au I 242.794 nm

从图 2 可以发现, 相比于无约束情况, 对样品外加磁场

约束、表面沉积纳米金颗粒以及同时增加磁场与纳米金颗粒三种情况激光诱导等离子体的发射谱线强度均得到不同程度的增强,且增强效果依次增加。表明当结合两种约束方式时,等离子体的谱线强度增加程度要大于单独施加某一种约束时。

在 De Giacomo 等的研究中发现^[9, 12],在待测样品表面沉积一层直径 20 nm 的纳米金颗粒可以有效的降低等离子体的激发阈值,如铜的激发阈值可以降低 33%。但是没有证据表明纳米金颗粒对绝缘体有同样的作用,这表明样品表面的自由电子在 NELIBS 增强等离子体光谱中起到很大作用。另外粗糙表面可以有效提升激光的烧蚀效率,因为当达到激光阈值时,小尺寸物质可以降低导热系数,使得激光击穿阈值降低。通常情况下,当激光能量高于激发阈值时,多光子电离占据主导地位,而当样品表面沉积纳米金颗粒时,高能量脉冲激光的照射使得样品表面的电子场也得到了极大地增强。

当在样品周围施加磁场时,等离子体光谱出现了增强,这是因为激光烧蚀铜产生等离子体,磁场约束使得等离子体内离子和电子受到洛伦兹力影响,膨胀速度变慢。在此过程中,磁场约束促使电子碰撞电离的概率增加,进而离子数目增多,引起离子光谱强度增强。电子通过磁场焦耳加热获得的能量,通过碰撞几乎将全部能量交给了离子,电子和离子复合产生新的原子,从而出现了原子光谱增强现象^[13]。

当磁场增强 LIBS 和 NELIBS 结合时,等离子体同时受上述两方面机理的影响,使得等离子体发射的光谱强度得到极大的增强。本文将研究此种结合方式下激光诱导等离子体光谱的相关特性。

2.2 增强因子

本文中所述的增强因子为特定约束下光谱强度值与传统 LIBS 下谱线强度的比值,用来表征不同情况下等离子体光谱相对于传统 LIBS 的增强程度。改变激光脉冲能量并计算 Cu I 521.8 nm 谱线的增强因子,结果如图 4(a)所示。当同时施加两种约束时,等离子体发射光谱的增强因子最大,最高可达 14.3。对同一种约束方式,随着激光脉冲能量的增大,等离子体的增强因子逐渐减小后趋于稳定,一方面由于激光能量的增强使得纳米金颗粒对等离子体发射光谱的增强作用逐渐减弱,另一方面,随着激光脉冲能量的增强,等离子体往外膨胀的强度也越大,磁场产生的洛伦兹力无法束缚等离子体,使得谱线强度减弱,因此增强因子降低。

2.3 信噪比

信噪比常用来描述 LIBS 方法的探测灵敏度。在本文中,选择发射线(Cu I 521.8 nm)的最大值作为元素发射信号,用于计算背景和噪声的发射线周围标记在图 5 中。实验时,对样品在不同约束条件下进行 5 次激发,取其谱线强度的算术平均值作为元素发射信号,背景是指图 5 中所标记部分的算术平均值,噪声指所有测量光谱背景平均值的标准偏差^[14]。发射信号值与噪声的比值为信噪比。

改变激光脉冲能量并计算等离子体的信噪比,结果如图 4(b)所示。可以发现激光能量增强时,四种情况下等离子体光谱的信噪比均先增大后减小,其中外加磁场与纳米金颗粒

同时作用时等离子体的信噪比最好,在 70 mJ 时达到最大值。

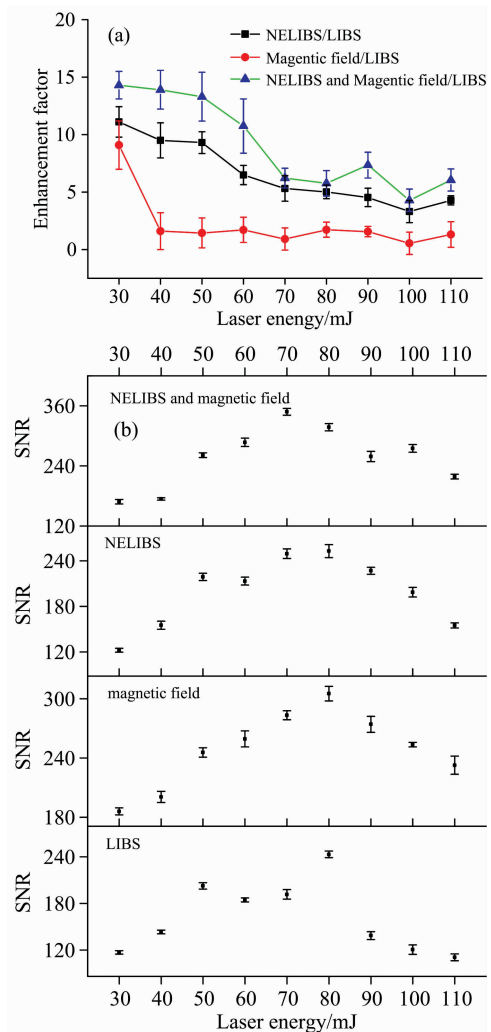


图 4 不同外界情况下等离子体发射光谱 (a) 增强因子和 (b) 信噪比随激光能量变化情况

Fig. 4 (a) Enhancement factor and (b) signal-to-noise ratio of plasma emission spectra under different external conditions over laser pulse energy

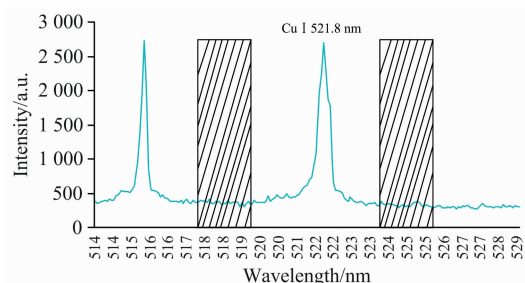


图 5 计算信噪比所选择的背景及谱线
Fig. 5 Background and spectral line to calculate the signal-to-noise ratio

2.4 探测下限

当使用较低的激光脉冲能量时,等离子体的光谱辐射不

稳定,导致实验重复性变差,影响分析结果,且本实验中发现当激光能量为 100 mJ 时谱线并无自吸收现象产生,故选择 100 mJ 进行分析。设置激光频率 10 Hz,脉宽 10 ns,延迟时间 1 μ s 对黄铜和紫铜样品在不同约束条件下进行诱导击穿,以探测样品中的微量元素。

当在样品表面沉积一层金纳米颗粒时,可以探测出样品中微量元素的特征谱线,而在传统的激光诱导击穿光谱技术中这些元素并不会被探测出来。如图 6 所示,在四种约束下对紫铜和黄铜进行诱导击穿,当在样品表面沉积纳米金颗粒或者将沉淀有纳米金颗粒的样品放在磁场中进行诱导击穿时,在紫铜样品的光谱中发现了 Mg 元素的特征谱线 Mg II 279.569 nm,在黄铜样品的光谱中发现了 Si 元素的特征谱线 Si I 251.611 nm。前文中提到,纳米金试剂中只含有微量 Ca 元素,所以探测到的 Si 元素来源于紫铜样品,Mg 元素来源于黄铜样品而非纳米金试剂。由前文所述可知,当使用传统方法进行 LIBS 检测或只增加磁场约束时,谱线强度低同时信噪比较差,所以 Mg 元素和 Si 元素的特征谱线并不能检测到。而增加纳米金颗粒可以有效增强等离子体谱线强度,改善信噪比,从而提高定量检测的准确度与灵敏度,降低检测下限。

3 结 论

将磁场增强 LIBS 与 NELIBS 结合以改善 LIBS 检测性能。在外加磁场约束和表面沉积纳米金颗粒的双重作用下,等离子体的发射光谱强度得到有效增强,增强因子最高可达 14.3,相比于 NELIBS 和磁场增强 LIBS 增强因子分别提高

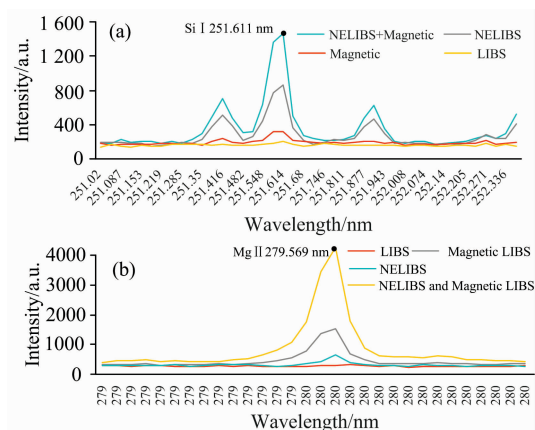


图 6 结合 NELIBS 与磁场增强 LIBS 对不同样品进行微量元素探测

(a): 黄铜; (b): 紫铜
a: Si; b: Mg

Fig. 6 Combined with NELIBS and magnetic field-enhanced LIBS for trace element detection

(a): Brass; (b): Copper
a: Si; b: Mg

了 28% 和 59%,同时极大改善了光谱信号的信噪比。随激光能量的增加谱线强度增强因子逐渐减小,光谱信号信噪比先增大后减小。由于光谱强度的增强和信噪比的改善,此种结合方式有效降低了样品中微量元素的探测下限,提高定量分析的准确度与精度以及 LIBS 技术的检测灵敏度。

References

- [1] YUAN Di, GAO Xun, YAO Shuang, et al(袁迪,高勋,姚爽,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(8): 2617.
- [2] ZHAO Xiao-yan(赵晓燕). Chemical Enterprise Management(化工管理), 2016, (5): 129.
- [3] ZHONG Xia, HE Yong, QIU Kun-zan, et al(钟厦,何勇,邱坤赞,等). High Power Laser and Particle Beams(强激光与粒子束), 2015, 27(9): 99002.
- [4] LI Zhan-feng, WANG Rui-wen, DENG Hu, et al(李占锋,王芮雯,邓琥,等). Infrared and Laser Engineering(红外与激光工程), 2016, 45(10): 1006003.
- [5] HU Li, ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, et al(胡丽,赵南京,刘文清,等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2014, 41(7): 715003.
- [6] YANG Yu-xiang, KANG Juan, WANG Ya-rui, et al(杨宇翔,康娟,王亚蕊,等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2017, 37(11): 1130001.
- [7] CHEN Jin-zhong, BAI Jin-ning, WANG Jing, et al(陈金忠,白津宁,王敬,等). High Power Laser and Particle Beams(强激光与粒子束), 2014, 26(1): 12002.
- [8] LI Bai-hui, GAO Xun, SONG Chao, et al(李百慧,高勋,宋超,等). Chinese Journal of Physics(物理学报), 2016, 65(23): 235201.
- [9] Giacomo A D, Gaudiuso R, Koral C, et al. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2014, 98(8): 19.
- [10] Sládková L, Prochazka D, Pořízka P, et al. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2017, 127: 48.
- [11] LIU Shan-shan(刘杉杉). Guangxi Journal of Light Industry(广西轻工业), 2011, (11): 34.
- [12] De Giacomo A, Gaudiuso R, Koral C, et al. Analytical Chemistry, 2013, 85: 10180.
- [13] LI Cheng, GAO Xun, LIU Lu, et al(李丞,高勋,刘璐,等). Chinese Journal of Physics(物理学报), 2014, 63(14): 145203.
- [14] Prochazka D, Bilik M, Prochazková P, et al. Spectrochim. Acta B At. Spectrosc., 2015, 108: 1.

Detection Sensitivity Improvement Study of LIBS by Combining Au-Nanoparticles and Magnetic Field

HAO Xiao-jian* , TANG Hui-juan, HU Xiao-tao

Science and Technology on Electronic Test and Measurement Laboratory, North University of China, Taiyuan 030051, China

Abstract In order to enhance the intensity of emission spectra of laser-induced plasma, a method of combining magnetic field enhanced laser induced breakdown spectroscopy(LIBS) with nanoparticle enhanced LIBS (NELIBS) was proposed. 20 nm in diameter Au-nanoparticles(Au NPs) was deposited on the surface of the sample by thermal evaporation. Copper and brass were induced to breakdown by a pulsed Nd : YAG laser (1 064 nm, maximum energy 200 mJ) at room temperature and under standard atmospheric pressure. Laser-induced breakdown of copper was performed respectively using conventional LIBS, magnetic field-enhanced LIBS, NELIBS, and combining of the magnetic field enhanced LIBS and NELIBS with changing laser energy of 30~110 mJ. The enhancement factor and SNR for Cu I 521.8 nm were obtained and the enhancement mechanism was analyzed. Brass and copper were induced to breakdown under four different constrains in the same environment to detect trace elements in the sample. When Au NPs were precipitated on the surface of the sample or the sample precipitated with the Au NPs was put in a magnetic field, the characteristic line of Mg II 279.569 nm was found in the spectrum of the copper sample and the characteristic line of Si 251.611 nm was found in the spectrum of the brass sample. The experimental results showed that applying a magnetic field alone or add the Au NPs on the sample surface can effectively enhance the spectral intensity of the plasma, but the enhancement effect is weaker than the combination of the two methods. Magnetic field confinement enhancement of the spectrum is weaker than that of NELIBS. When the NELIBS is combined with magnetic field enhanced LIBS, the highest enhancement factor is up to 14.3 (Cu I 521.8 nm) and increased by 28% and 59% compared to magnetic field-enhanced LIBS and NELIBS, respectively. In the four cases, when the laser pulse energy was gradually increased, the Lorentz force that was generated by the magnetic field to restrain the plasma reduced relatively due to the increased expansion intensity of plasma, at the same time, the enhancement effect of the Au NPs on the emission spectrum of the plasma was weakened, the line intensity decreased, and the enhancement factor of plasma gradually decreased and tended to be stable. The combination of NELIBS and magnetic field enhanced LIBS can not only effectively increase the emission line intensity of the plasma and improve SNR of spectral, but also trace elements that cannot be detected in the conventional LIBS due to the low intensity of the spectral line and large background noise can be detected, and the ability of LIBS to detect trace elements is significantly improved, and the limit of detection of trace elements becomes lower. The method of combining NELIBS with magnetic field enhanced LIBS has higher sensitivity and accuracy, providing a new idea for the enhancement method of laser induced breakdown spectroscopy. It has broad application prospects in this field.

Keywords Au-nanoparticles; Magnetic field; Enhancement factor; Trace elements

(Received Mar. 26, 2018; accepted Jul. 30, 2018)

* Corresponding author