

## 激光诱导击穿光谱用于 NaCl 溶液中 Na 元素含量分析

林晓梅<sup>1</sup>, 郭明<sup>1</sup>, 王兴生<sup>2</sup>, 高勋<sup>2\*</sup>

1. 长春工业大学电气与电子工程学院, 吉林 长春 130012

2. 长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022

**摘要** 为了研究 Na 元素在水中的检测灵敏度, 采用激光诱导击穿光谱检测 NaCl 溶液中的 Na 元素。选择 Na I 589.0 nm 和 Na I 589.6 nm 作为分析谱线, 利用配置的六种浓度的 NaCl 溶液, 采用外标法、内标法以及小波变换降噪法, 给出了 NaCl 溶液中 Na 元素的定标曲线。发现通过内标法获得的定标曲线的线性相关系数  $r$  达到 0.998, 优于外标法 ( $r=0.985$ ), 并且优于小波降噪后外标法 ( $r=0.986$ )。相对外标法而言, 小波变换降噪法有效降低了 LIBS 光谱中的连续背景光谱噪声, 使 LIBS 的 RSD 从 5.68% 降至 1.61%, 从而使 LOD 值从  $50.8 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  降至  $19.54 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 内标法选择 Na I 589.0 nm 和 Na I 589.6 nm 钠原子谱线与内标参考谱线 H I 656.2 nm 氢原子谱线强度比值能有效的克服实验条件波动带来的影响, 因此, 内标法给出的 NaCl 溶液中 Na 元素的定标曲线的线性相关系数最大。而对于小波变换降噪处理方法, 能够有效的降低 LIBS 光谱的连续背景带来的噪声, 但不能克服实验条件波动对 LIBS 光谱信息的影响, 因此小波变化降噪方法能够提高 LIBS 的 RSD, 但对降噪处理后的外标法给出的定标曲线的线性相关系数的提高影响不大。说明内标法有效的提高了检测灵敏度, 减弱了实验条件波动带来的影响, 定标曲线具有更好的线性相关性。而小波变换降噪处理后有效降低了 LIBS 光谱中的连续背景光谱噪声, 实现 LIBS 检测限变低。谱线 Na I 589.0 nm 为分析谱线得到的 RSD 和 LOD 值小于以谱线 Na I 589.6 nm 为分析谱线的结果, Na I 589.0 nm 和 Na I 589.6 nm 这两谱线的上能级分别为 2.104 和 2.102 eV, 发现分析谱线的上能级对 NaCl 溶液中的 Na 元素的 RSD 和 LOD 值有影响, 存在上能级大, 而 RSD 和 LOD 值较小的现象。研究结果表明, LIBS 技术可以实现溶液中元素的原位实时检测, 并在水污染检测方面受到广泛关注。

**关键词** 激光诱导击穿光谱技术; 液体射流; 定量分析; 小波降噪; 检测限

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)06-1953-05

### 引言

目前, 我国大多数地方饮用水还以地下水为主。由于未经处理的各种漂白产品随生活、工业用水乱排, 漂白剂中所含钠离子会污染地下水。含过量钠离子会危害人体健康, 长期饮用甚至可以引起高钠血症或高血压, 还可能影响人体的内分泌功能。因此, 对于水中钠元素的检测成为了环保部门和科研工作者研究热点。

常用的元素探测方法包括电感耦合等离子体发射光谱法(ICP/AES)、原子吸收光谱分析法(AAS)和 X 射线荧光法等。相比于以上几种检测方法, 激光诱导击穿光谱技术(la-

ser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)具有无需对样品进行预处理、多元素同时分析、原位、在线、所需样品量少、能避免二次污染等诸多优势<sup>[1]</sup>, 被广泛应用于土壤重金属污染<sup>[2]</sup>、环境污染<sup>[3]</sup>、金属分类<sup>[4]</sup>、艺术品鉴定<sup>[5]</sup>以及水污染<sup>[6-7]</sup>等领域, 越来越受到人们的关注。

与固体基质相比, 液相基质存在表面波动、液体飞溅、液体对等离子体的压力以及等离子体产生后迅速吸收湮灭<sup>[8-9]</sup>等缺点, 导致 LIBS 光谱信号较弱、等离子体寿命短等缺点, 使得 LIBS 检测稳定性和灵敏度变差。因此, 提高溶液元素检测的稳定性和灵敏度是 LIBS 技术必须要解决的关键问题。

本文采用液体射流方法, 有效的避免液体飞溅和表面波

收稿日期: 2018-05-10, 修订日期: 2018-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(61575030), 国家重大科学仪器开发专项(2017YQ120351), 吉林省科技厅(20180414017GH, 20180101283JC)资助

作者简介: 林晓梅, 1965年生, 长春工业大学电气与电子工程学院教授 e-mail: linxiaomei@ccut.edu.cn

\* 通讯联系人 e-mail: lasercust@163.com

动的干扰,提高实验重复性。为避免等离子体发射光谱的饱和现象,优化了实验过程中激光的脉冲能量。对比分析了外标法、内标法和小波变换降噪法得到的 NaCl 溶液中的 Na 元素浓度的检测限和 RSD,表明对采集到的光谱进行小波变换降噪处理后降低了钠元素检测的检测限和 RSD,提高了液体 LIBS 探测的稳定性和灵敏度问题。

## 1 实验部分

激光诱导击穿光谱分析 Na 元素含量的实验装置如图 1 所示,激光光源为二倍频 532 nm 的 Nd:YAG 激光器(Surelite III 10, USA Continuum),脉宽 8 ns,脉冲频率 10 Hz,发射的激光光束经反射镜反射后通过格兰棱镜,由焦距为 150 mm 的石英透镜聚焦到 NaCl 液体射流表面,通过与激光光束呈 45°角放置的聚焦透镜(焦距为 75 mm)收集产生的等离子体发射光谱,经光纤探头耦合到 Avantes 光谱仪(Avantes-USB2)。通过旋转格兰棱镜的偏振方向来改变诱导产生等离子体的激光脉冲能量。基于激光器的调 Q 信号外触发光谱仪工作;光谱仪配带的 CCD 探测器积分时间为 5 ms,光谱探测时间延时为 1.3  $\mu$ s。相同实验条件采集 20 幅光谱取平均值以消除激光脉冲能量抖动的影响。实验环境温度为 22  $^{\circ}$ C,相对湿度为 40%,大气压强为 1 atm。

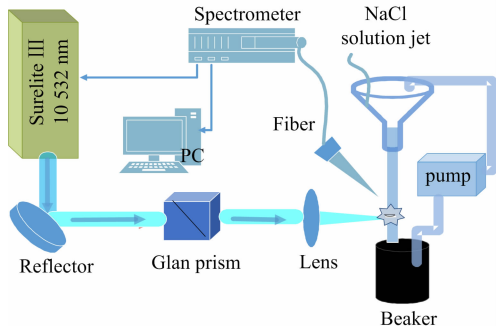


图 1 激光诱导 NaCl 溶液击穿光谱实验装置图

Fig. 1 LIBS experimental setup of the NaCl solution

表 1 NaCl 溶液中 Na 元素浓度

Table 1 The concentration of Na element in the NaCl solution

| No. | Na 浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ |
|-----|---|
| 1#  | 50  |
| 2#  | 100   |
| 3#  | 800   |
| 4#  | 1 000                                       |
| 5#  | 1 500                                       |
| 6#  | 2 000                                       |

液体射流装置<sup>[9-10]</sup>由蠕动泵提供动力(蠕动泵的步进频率与激光器同步),NaCl 溶液放置在一个烧杯里,通过软管回流进入分液漏斗由喷嘴(直径 1mm)射出,液体射流速度控制在 25  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。实验样品为北京化工厂生产的 NaCl(分析纯 AR)作为溶质,使用蒸馏水配置六种不同 Na 浓度的 NaCl 溶液(编号分别为 1#, 2#, 3#, 4#, 5#, 6#),如

表 1 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 激光能量对等离子体光谱影响

研究表明,激光脉冲能量对 LIBS 光谱强度和信背比(SBR)有重要的影响<sup>[11-12]</sup>,从而影响 LIBS 的最小探测限 LOD 和探测灵敏度 RSD。实验选取 Na 元素浓度为 1 000  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的 4# 样品,激光诱导击穿液体射流位置距离喷嘴 5 mm,通过旋转格兰棱镜,激光脉冲能量在 11~121 mJ 范围内变化。测量在波长 588~665 nm 范围内的 NaCl 溶液的 LIBS 光谱如图 2 所示,选取 Na I 589.0 nm 和 Na I 589.6 nm 两条谱线为 Na 元素定量分析的参考谱线。Na I 589.0 nm

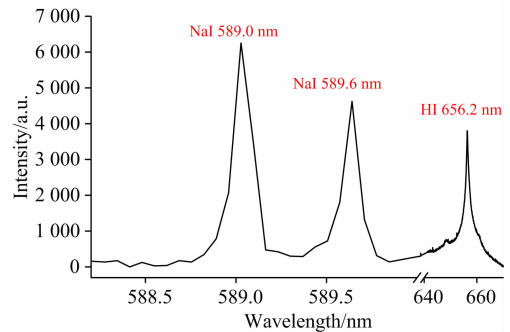


图 2 NaCl 溶液的 LIBS 光谱图

Fig. 2 The LIBS spectrum of NaCl solution

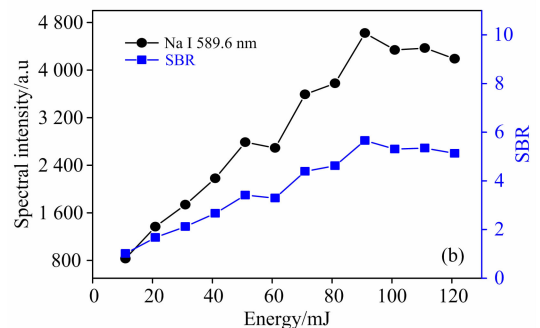
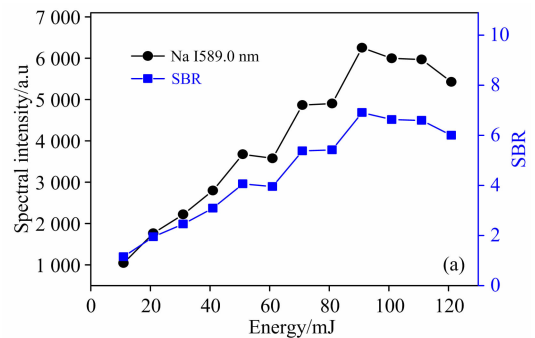


图 3 激光能量对 LIBS 光谱强度和 SBR 的影响

(a): Na I 589.0 nm; (b): Na I 589.6 nm

Fig. 3 The influence of laser energy on the spectral intensity and SBR

(a): Na I 589.0 nm; (b): Na I 589.6 nm

和 Na I 589.6 nm 谱线强度和 SBR 随激光脉冲能量变化如图 3 所示。可以看出, 在 11~91 mJ 范围内, 光谱强度随激光能量的增大而增强, 由于激光作用于样品表面释放电子和离子, 自由电子通过逆韧致辐射吸收光子增加能量, 使光谱强度增强, 91 mJ 达到峰值。能量在 91~121 mJ 范围内谱线强度降低, 此时等离子体密度高于最大吸收的临界值, 出现等离子体屏蔽效应, 等离子体对后沿激光散射, 造成诱导击穿射流液体的脉冲激光能量减弱, 致使 LIBS 光谱信号减小。因此选择 91 mJ 作为 NaCl 溶液的 LIBS 实验最佳激光能量。

2.2 小波变换光谱图像降噪分析

小波变换<sup>[13-14]</sup>具有多分辨率分析和良好的时空频率特性, 可以区分高频信号和噪声, 适合光谱信号等非平稳信号的分析。光谱信号峰值压缩在整个光谱图像中少数位置, 而噪声是随处分布, 在同一频段不同时段上小波系数幅值的不同, 选择 Sqtwolog 阈值处理, 大于阈值的为高频有用信号, 小于阈值的为噪声信号, 从而实现光谱信号的有效分离。通常分解层数过多, 会造成有用信号的严重损失, 使得信噪比下降, 影响去噪效果, 因此应该选择适当的分解层数。db 小波随着阶次的增大, 可以更好的消去光谱中无用的噪声信号, 信号越趋近于光滑, 频域的局部化能力就越强, 光谱信号的分辨率变大, 但是随着阶次的一直增大, 会使时域紧支撑性减弱, 实时性变差, 同时计算量大大增加。因此, 在相同分解层数和阈值计算方法下, 选择 db8 系列的小波作为小波基函数。本工作 LIBS 光谱信号降噪选择小波变换, 选择 db8 小波 Sqtwolog 阈值方法, 分解层数选择 5 层。

2.3 元素检测限

LIBS 作为元素成分分析方法有两个重要参数: 元素检测限 (limit of detection, LOD) 和相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD)。LOD 值的大小反映了 LIBS 最小检测值和检测能力, RSD 值的大小反映了 LIBS 检测结果的准确度。计算公式为

$$LOD = \frac{3\sigma}{k} \tag{1}$$

$$RSD = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \tag{2}$$

其中  $\sigma$  为背景强度的标准偏差 ( $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ ), 选取 588.3~588.6 nm 波段内的背景光谱 588.4 nm 来计算 NaCl 溶液中 LIBS 光谱强度的标准偏差,  $k$  为定标曲线的斜率。利用外标法, 内标法以及小波降噪后外标法得到的定标曲线如图 4 所示, 检测限 LOD 和 RSD 值如表 2 所示。

内标法采用 Na I 589.0 nm 和 Na I 589.6 nm 钠原子谱线与内标参考谱线 H I 656.2 nm 氢原子谱线强度比值。由图 4 可知, 利用内标法获得的定标曲线的线性相关系数  $r$  达到 0.998, 优于外标法 ( $r=0.985$ ), 并且优于小波降噪后外标法 ( $r=0.986$ )。在 LIBS 光谱信号测量中, 存在如激光器能量波动、射流速度变化以及射流方位摆动等因素, 这些因素均会导致测量的 LIBS 光谱强度出现起伏。相比于外标法而言, 内标法选择的两条谱线比值能有效的克服实验条件波动带来的影响, 因此, 内标法给出的 NaCl 溶液中 Na 元素的定标曲

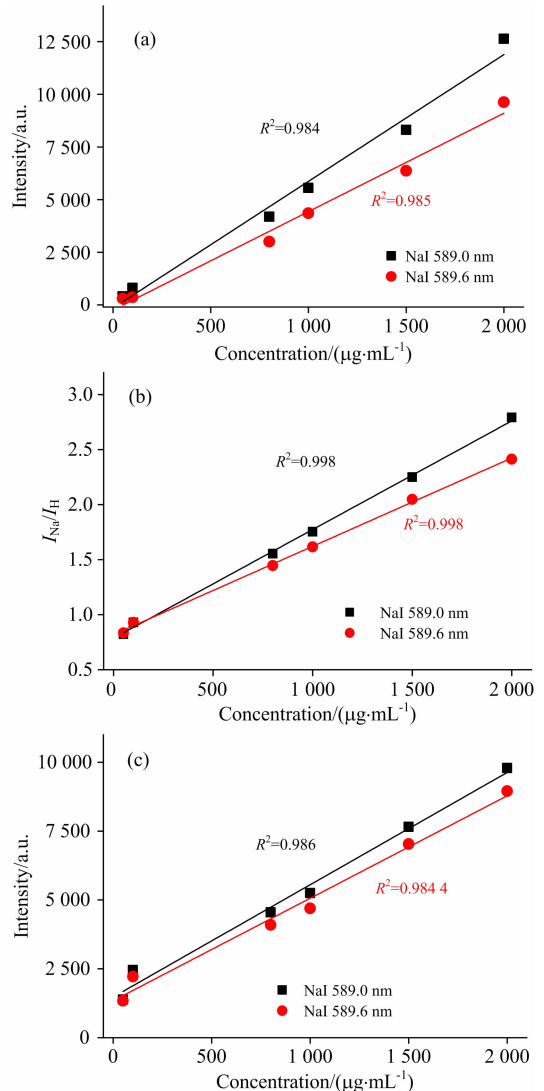


图 4 NaCl 溶液中 Na 元素定标曲线

(a): 外标法; (b): 内标法; (c): 小波变换法

Fig. 4 Calibration curve for Na element in the NaCl solution

(a): External standard method; (b): Internal standard method;

(c) Wavelet transform method

表 2 LIBS 的 RSD 及 LOD 值

Table 2 RSD and LOD of LIBS

| 分析谱线<br>/nm | RSD/% |      |      | LOD/(µg · mL <sup>-1</sup> ) |       |       |
|-------------|-------|------|------|------------------------------|-------|-------|
|             | 外标法   | 内标法  | 小波降噪 | 外标法                          | 内标法   | 小波降噪  |
| Na I 589.0  | 5.68  | 5.26 | 1.61 | 50.8                         | 12.99 | 19.54 |
| Na I 589.6  | 5.71  | 5.57 | 2.33 | 52.37                        | 20.5  | 30.68 |

线的线性相关系数最大。而对于小波变换降噪处理方法, 能够有效地降低 LIBS 光谱的连续背景带来的噪声, 不能克服实验条件波动对 LIBS 光谱信息的影响, 因此小波变化降噪方法能够降低 LIBS 的 RSD, 但对降噪处理后的外标法给出的定标曲线的线性相关系数的提高影响不大。

由表 2 可知, 采用外标法、内标法和小波变换降噪法得到的 NaCl 溶液中 Na 元素的 RSD 和 LOD 与选取 LIBS 的分

析谱线有关,以谱线 Na I 589.0 nm 为分析谱线得到的 RSD 和 LOD 值小于以谱线 Na I 589.6 nm 为分析谱线的结果。张亚维等<sup>[15]</sup>研究表明,分析谱线的上能级越高,LIBS 分析得到的 RSD 和 LOD 值越低。实验中分析 NaCl 溶液中 Na 元素的 Na I 589.0 nm 和 Na I 589.6 nm 这两谱线的上能级分别为 2.104 和 2.102 eV,由 NIST 数据库表明 Na I 589.0 nm 上能级高,所以实验得到的 RSD 和 LOD 值较低。由于小波变换降噪处理有效降低了 LIBS 光谱中的连续背景光谱噪声,使 RSD 从 5.68% 降至 1.61%,从而使 LOD 值从  $50.8 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  降至  $19.54 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,有效的提高了实验重复性,提高了 NaCl 溶液中 Na 元素定量分析的精确性。

### 3 结 论

采用液体射流方式,基于激光诱导击穿光谱技术对

NaCl 溶液中 Na 元素含量进行了检测,通过优化激光脉冲能量为 91 mJ 时,NaCl 溶液的 LIBS 光谱强度和 SBR 最大。选择 Na I 589.0 nm 和 Na I 589.6 nm 作为分析谱线,采用外标法、内标法以及小波变换降噪法给出了 NaCl 溶液中 Na 元素的定标曲线,发现利用内标法获得的定标曲线的线性相关系数  $r$  达到 0.998,优于外标法( $r=0.985$ ),并且优于小波降噪后外标法( $r=0.986$ )。相对外标法而言,小波变换降噪法使 RSD 从 5.68% 降至 1.61%,从而使 LOD 值  $50.8 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  降至  $19.54 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。实验结果表明内标法能够有效减弱了实验条件波动带来的影响,使定标曲线具有更好的线性相关性。而小波变换降噪处理后有效降低了 LIBS 光谱中的连续背景光谱噪声,实现 LIBS 检测限变低。因此,对数据进行小波变换降噪处理能有效提高实验重复性和检测精度。研究结果表明,在水污染检测方面,LIBS 技术能实现溶液中元素的原位实时检测,并受到广泛的关注。

### References

- [ 1 ] Hahn D W, Omenetto N. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(4): 347.
- [ 2 ] DU Chuang, GAO Xun, SHAO Yan, et al(杜 闯,高 勋,邵 妍,等), *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2013, 62(4): 221.
- [ 3 ] Bak M S, McGann B, Carter C, et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(12): 125202.
- [ 4 ] Wang J, Li X, Li H, et al. *Applied Physics B*, 2017, 123(4): 131.
- [ 5 ] Heilbrunner H, Huber N, Wolfmeir H, et al. *Applied Physics A*, 2012, 106(1): 15.
- [ 6 ] HU Li, ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, et al(胡 丽,赵南京,刘文清,等). *Journal of Optics(光学学报)*, 2015, 36(6): 314.
- [ 7 ] ZHANG Qiao, HU Zhen-hua, DING Lei, et al(张 巧,胡振华,丁 蕾,等). *China Laser(中国激光)*, 2013, 40(2): 236.
- [ 8 ] YU Chun-zi, YU Wei-jia, YANG Chao, et al(禹纯子,俞卫佳,杨 超,等). *Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报)*, 2017, 34(1): 95.
- [ 9 ] YAN Jing, DING Lei, GE Lin-lin, et al(闫 静,丁 蕾,葛琳琳,等). *China Laser(中国激光)*, 2012, 39(2): 210.
- [10] Skořovská K, Novotný J, Procházka D, et al. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(4): 233.
- [11] Ahmed R, Iqbal J, Aslam Baig M. *Laser Physics Letters*, 2015, 12(6): 066102.
- [12] ZHENG Pei-chao, LIU Hong-di, WANG Jin-mei, et al(郑培超,刘红弟,王金梅,等). *Journal of Photon(光子学报)*, 2014, 43(9): 82.
- [13] Guo Y M, Deng L M, Yang X Y, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(12): 2401.
- [14] Zou X H, Guo L B, Shen M, et al. *Optics Express*, 2014, 22(9): 10233.
- [15] SONG Chao, ZHANG Ya-wei, GAO Xun, et al(宋 超,张亚维,高 勋,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(6): 1885.

# Determination of Na Element in NaCl Solution by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

LIN Xiao-mei<sup>1</sup>, GUO Ming<sup>1</sup>, WANG Xing-sheng<sup>2</sup>, GAO Xun<sup>2\*</sup>

1. Department of Electronics and Electrical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China

2. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Jilin 130022, China

**Abstract** In order to study the detection sensitivity of Na elements in water, the Na elements in NaCl solution were detected by laser induced breakdown spectroscopy. Choosing Na I 589.0 nm and Na I 589.6 nm as analytical spectral lines, we used the NaCl solution with 6 kinds of concentration and adopted external standard method, internal standard method and wavelet transformation noise reduction method to present NaCl solution Na element calibration curve, finding that the linear correlation coefficient  $r$  of calibration curve obtained by using internal standard method is 0.998, better than that of calibration curve obtained by using external standard method ( $r=0.985$ ), and is superior to the external standard method after wavelet noise reduction ( $r=0.986$ ). In contrast, the wavelet transformation reduced the RSD from 5.68% to 1.61%, thereby reducing the LOD value from 50.8 to 19.54  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . The internal standard method selects the Na I 589.0 nm and Na I 589.6 nm sodium atomic line and the internal standard reference line H I 656.2 nm hydrogen atom line intensity ratio can effectively overcome the impact of experimental conditions fluctuations, therefore, the linear correlation coefficient of the calibration curve of Na element in NaCl solution obtained by using the internal standard method is the largest. For the wavelet transformation noise reduction processing method, the noise caused by the continuous background of the LIBS spectrum can be effectively reduced, and the influence of the experimental condition fluctuation on the LIBS spectral information cannot be overcome. Therefore, the wavelet variation noise reduction method can improve the RSD of the LIBS, but has little effect on the improvement of the linear correlation coefficient of the calibration curve given by the external standard method after noise processing. It is indicated that the internal standard method effectively improves the detection sensitivity and reduces the influence of fluctuations in experimental conditions. The calibration curve has a better linear correlation. The wavelet transformation noise reduction process effectively reduces the continuous background spectral noise in the LIBS spectrum, and the LIBS detection limit becomes lower. The RSD and LOD values obtained by analyzing the line of Na I 589.0 nm are smaller than those of the line with the line Na I 589.6 nm. The upper levels of the two lines of Na I 589.0 nm and Na I 589.6 nm are 2.104 and 2.102 eV respectively. It was found that the upper level of the analytical line has an effect on the RSD and LOD values of the Na element in the NaCl solution, and the upper level is large, while the RSD and LOD values are small. The results of this study showed that LIBS technology can realize rapid detection of heavy metal elements in solution, and has potential application prospect in environmental water pollution detection.

**Keywords** Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); Liquid jet; Quantitative analysis; Wavelet denoising; Detection limit

(Received May 10, 2018; accepted Nov. 2, 2018)

\* Corresponding author