

水溶液中金属元素的激光诱导击穿光谱的检测分析

吴江来¹, 傅院霞², 李颖¹, 卢渊¹, 崔执凤², 郑荣儿^{1*}

1. 中国海洋大学光学光电子实验室, 山东 青岛 266100

2. 安徽师范大学原子与分子物理研究所, 安徽 芜湖 241000

摘要 文章对竖直流动的 CuSO_4 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液样品表面的激光诱导击穿光谱的 (简称 LIBS) 特性进行了观测分析。实验中采用的烧蚀激光波长为 532 nm, 脉冲宽度为 10 ns, 重复频率为 10 Hz; LIBS 信号的探测通过一色散相加型双光栅单色仪、Boxcar 和 PMT 的组合来完成。通过对水溶液中金属元素的 LIBS 信号随时间和能量演化规律的分析, 初步确定了系统的最佳烧蚀能量和最佳探测延时。受样品表面附近空气击穿时氧元素信号的影响, 实验对 Cu 和 Pb 各自的击穿位置进行了优化。在分析影响 LIBS 光谱探测因素的基础上, 进一步优化了系统的工作条件和探测参数。通过对不同浓度下 LIBS 信号的探测分析, 初步确定了系统对 Cu 与 Pb 的最低检测浓度, 分别约为 31, 50 ppm ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。文章还对将 LIBS 技术运用到海水中重金属的实时在线检测的可行性进行了讨论。

关键词 LIBS; 水溶液; Cu 离子; Pb 离子

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-1979-04

引言

随着工业的发展, 沿海港湾及河口地区重金属废物的排放日益增多, 这是造成海水污染的主要原因之一。重金属污染所造成的海洋生态环境破坏以及对人类构成的危险越来越引起国际上的重视, 加强海水中重金属的监测及检测对海洋生态环境的影响具有特别重要的意义。

LIBS 技术是基于高功率激光与物质相互作用, 产生瞬态等离子体, 对等离子体的发射光谱进行研究, 达到对样品的定性及定量分析目的的一种光谱技术。其突出的优势在于时间短、无须对样品预先处理且可对多种成分同时进行分析, 可以实现对微量污染物的快速、无接触和在线探测。传统海水中重金属的分析方法主要采用原子吸收分光光度法、电感耦合等离子光谱法及一些传统的化学分析方法。它们都需要对海水进行采样, 对样品进行预先的处理, 分析时间较长, 不能具备快速、实时、在线分析的能力, 难以满足海水污染监测的需要。因而利用 LIBS 技术开发一种海水中污染物含量实时、在线监测的新方法有着极重要的现实意义。

LIBS 技术运用到固体痕量分析的实际应用中, 如对土壤^[1,2]、珠宝^[3]、矿物^[4,5]、文物^[6]中元素的痕量分析, 取得

了很好的分析效果, 可作为判别样品真伪、实时在线控制的标准, 并且有许多相关方面的文章发表。LIBS 技术亦可以应用到液体的痕量分析中, 如污水的检测与控制、液体药物的在线监控^[7,8]等。但相对于固体与气体来说, 由于受到液体的压力、波动、吸收、溅射的影响, 使得激光诱导的等离子寿命缩短, LIBS 信号相对减弱, 容易被噪声覆盖, 且极不稳定, 大大提高了实际分析的困难。过去的十几年中, 有许多研究者对此做出了大量的努力, 取得了不错的分析结果。目前采用一般的单脉冲技术对液体样品进行分析时, 获得的检测限最低为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ^[9]。

通常研究液相样品的 LIBS 分析技术时, 人们常用的液体样品形式有: (1) 静止的液体表面^[7,10]; (2) 流动的液体表面^[11-13]; (3) 液体内部^[14]; (4) 液体雾化^[15]; (5) 液滴^[16]。它们各自有着自己的特点, 可根据实际情况选择具体的模型。相对于在液体中击穿, 在液体表面击穿时, 等离子体的膨胀受水的压力作用非常的小, 类似于在大气环境中, 等离子体的寿命可以大大的延长, 并且可以减少液体对等离子体辐射的吸收, 从而可以增强谱线的强度, 提高 LIBS 技术探测的能力。本文通过实验室搭建的 LIBS 平台, 采取在竖直流动的液体表面击穿, 对 CuSO_4 与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的金属离子进行了检测分析; 并对将 LIBS 技术运用到海水中金属元素

收稿日期: 2007-03-16, 修订日期: 2007-06-26

基金项目: 国家“863”计划项目(2006AA09Z243)和山东省自然科学基金项目(Y2006A26)资助

作者简介: 吴江来, 1982 年生, 中国海洋大学光学工程研究生 e-mail: libswu2005@163.com

* 通讯联系人 e-mail: rzheng@ouc.edu.cn

检测的潜力给予评估。

1 实 验

系统装置如图 1，激光光源采用 Spectra-Physics 公司的 Nd:YAG 激光器的倍频 532 nm 输出，能量 2~400 mJ 可调，脉冲重复频率为 10 Hz，脉冲宽度约在 8~10 ns 之间。脉冲激光通过焦距为 10 cm 的透镜聚焦到竖直流动的液体表面附近，液面上的等离子体辐射通过焦距为 7 cm 的透镜耦合到色散相加型双光栅单色仪中，两光栅的刻痕密度均为 1 200 gs·mm⁻¹，单色仪的扫描速度及扫描范围由与之配套的控制盒控制。信号光通过单色仪分光后由光电倍增管 (R376) 接收，通过 Boxcar (SR250) 进行采样平均。经 Boxcar 采样平均后的信号通过 RS232 接口输入到计算机，由相关软件记录。液体通过蠕动泵循环流动，并且液体流速连续可调，液柱的直径约为 0.5 mm。实验所用的样品为实验室配置的不同浓度的 CuSO₄ 和 Pb(NO₃)₂ 水溶液。

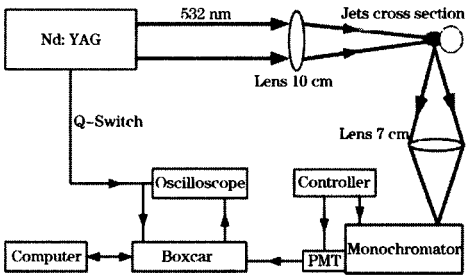


Fig. 1 LIBS experimental setup

2 结果与讨论

2.1 系统的工作参数的确定

通过对 Cu 信号随时间演化的研究发现激光在液体前表面击穿时，等离子体辐射的寿命大约为 1 500 ns，并且 400 ns 之前主要以初制辐射与耦合辐射为主，表现为连续背景。随后原子的线辐射才突显出来，表现为分立谱，在 650~850 ns 时，信背比 SBR (Signal to Background Ratio) 比较高。通过对 Cu 信号随能量演化的研究发现在液体前表面击穿时，获得信号的能量阈值为 10 mJ，并且信号随着能量增强而增强，但当脉冲能量超过 75 mJ，信号抖动大，伴有大量的空气击穿。实验发现脉冲能量在 35~55 mJ，SBR 比较高。在上述研究的基础上对 LIBS 系统用于检测 Cu 的工作参数进行了优化，结果如表 1。

2.2 系统参数优化后用于对 CuSO₄ 溶液中的 Cu 元素的浓度分析

采用表 1 中的优化参数对 Cu 元素 324.8 nm 与 327.4 nm 的原子谱线的强度随 Cu 离子浓度的演化进行了探测。图 2 给出了浓度为 500 和 31 μg·mL⁻¹ 的光谱图。从图中可以看出，浓度为 500 μg·mL⁻¹ 时 SBR 非常好，浓度为 31 μg·mL⁻¹ 时，324.8 nm 的谱线勉强可以分辨，但 SBR 差，324.7

nm 处的信号则无法观测到。

Table 1 Optimized conditions for LIBS analysis

	CuSO ₄	Pb(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂ *
击穿位置	前表面	前表面	后表面
脉冲能量/mJ	40	35	80
最佳延时/ns	700	800	650
最佳门宽/ns	90	90	90
扫描速度/(nm·min ⁻¹)	1	1	1
扫描范围/nm	323.5~328.5	404~407	404~407
PMT 高压/V	1 000	1 000	1 000
水流速度/(mL·min ⁻¹)	18	18	18
狭缝宽度/μm	300	300	300

注：* 降低脉冲能量时的优化参数；* * 将击穿点放在后表面时的优化参数

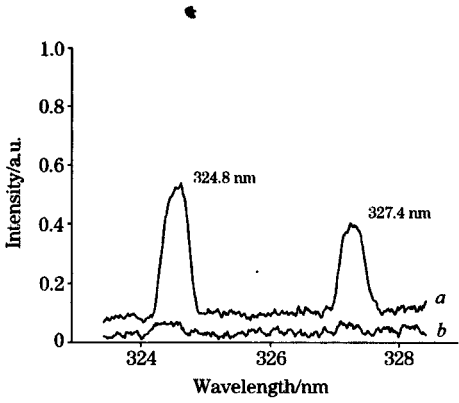


Fig. 2 LIBS spectra of copper in the wavelength range of 323.5-328.5 nm

a: 500 μg·mL⁻¹; b: 31 μg·mL⁻¹

在浓度较低，未出现光谱自吸收时，谱线的强度与浓度成正比关系。表 2 计算了不同浓度 CuSO₄ 溶液中，Cu 的 324.8 与 327.4 nm 的峰值强度、谱线积分强度，并给出了强度与浓度拟合后的各自相对标准偏差。从表中可以看出，相对采用峰值强度，采用谱线积分强度进行拟合的标准偏差更小，并且对强度相对较高的 324.8 nm 谱线的拟合效果最好。

Table 2 LIBS signal Intensity for Cu as a function of concentration

浓度/ppm	324.8 nm		327.4 nm	
	峰值强度	积分强度	峰值强度	积分强度
1 000	0.892	0.326 5	0.682	0.253 92
500	0.54	0.188 1	0.405	0.124 81
250	0.32	0.110 13	0.265	0.064 22
125	0.208	0.066 57	0.155	0.036 8
62	0.13	0.035 36	0.115	0.033 54
31	0.07	0.022 41	—	—
σ	0.021 5	0.006 41	0.019 6	0.007 25

注：浓度为 31 ppm 时，327.4nm 的谱线无法分辨；

σ 为拟合曲线的标准偏差。

图 3 为 324.8 nm 的谱线积分强度与浓度的拟合曲线。

由 $LOD = \frac{2\sigma}{S}$ (LOD 为检测限 Limits of detection), 其中 σ 为标准偏差, M 为拟和的直线斜率, 初步估计实验对溶液中 Cu 的检测限约为 $37 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

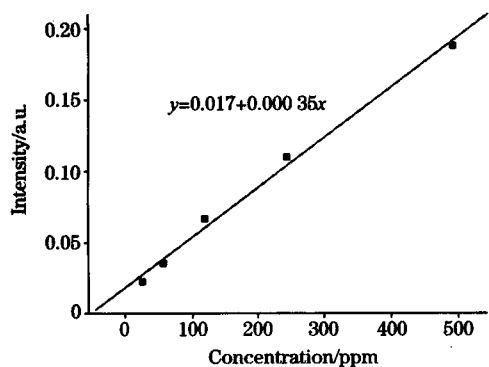


Fig. 3 Calibrated curve for copper with integrated intensity of 324.8 nm atomic line

2.3 不同工作参数下的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中 Pb 离子浓度的分析

由于使用的激光脉冲能量较大, 实验过程中发现了大量的空气击穿, 通过光谱仪可以扫描到氧元素在 407 nm 左右的强元素谱线, 与实验所探测 Pb 的 405.7 nm 谱线非常接近。前者对后者的干扰比较严重。因此在检测 Pb 时必需减少空气的击穿, 从而减少氧信号对 Pb 信号的干扰。实验采取降低脉冲能量和将击穿点放在后表面来减少空气的击穿, 两种情况下系统的优化参数如表 1。

两种工作参数下对不同浓度 Pb 的探测结果如图 4 与图 5。从图中可以看出, 相对于击穿点位于前表面, 击穿点位于后表面时信号得到了大副度的改善。初步估计系统对击穿点位于后表面时的最低检测浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右, 击穿点位于前表面时则约为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。造成两者相差比较大的原因在于, 当击穿点位于前表面时, 脉冲能量的降低虽然减少了空气的击穿, 但同时也降低与液体作用的脉冲能量; 而击穿点位于后表面时, 即有效地减少了空气的击穿, 又提高了样品的烧蚀效率。

3 结 论

通过对信号随时间及脉冲能量的演化对 LIBS 系统的工

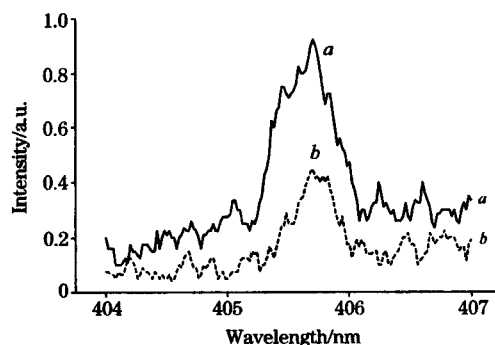


Fig. 4 LIBS spectra of lead in different concentration with breakdown point on the front surface
a: $800 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; b: $400 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

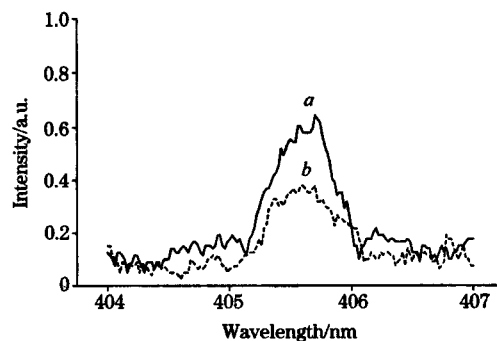


Fig. 5 LIBS spectra of lead in different concentration with breakdown point on the rear surface
a: $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; b: $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

作参数进行了优化。在各自的优化条件下, 对溶液中的 Cu 和 Pb 离子进行的检测, 得到了系统对两者的最低检测浓度, 分别约为 31 与 $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。由于 LIBS 信号与许多因素有关^[17], 如: 激光的功率密度、激光的波长、双脉冲的选择、样品的物理和化学性质、探测器的延时及门宽等, 因此 LIBS 的检测能力具有很大的提升空间。可以看出, 将 LIBS 技术应用到海水中的金属污染元素的在线检测具有一定的潜力, 但检测限有待进一步的改善。下一步工作将集中在改变进样系统、进一步优化工作参数, 提高系统的检测限上。

参 考 文 献

- [1] Bustamante M F, Rinaldi C A, Ferrero J C. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57: 303.
- [2] SHI Jin-chao, CHEN Jin-zhong, WEI Yan-hong, et al(史金超, 陈金忠, 魏艳红, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(5): 798.
- [3] Garc'ia-Ayuso L E, Amador-Hernández J, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 457: 247.
- [4] Sun Q, Tran M, Smith B W, Winefordner J D. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 413: 187.
- [5] Rosenwasser S, Asimellis G, Bromley B, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56: 707.
- [6] Colao F, Fantoni R, Lazic V, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57: 1219.
- [7] St-Onge L, Kwong E. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2004, 36: 277.
- [8] Boudjemai S, Gasmi J. *Appl. Sci. Environ. Mgt.*, 2004, 8(1): 13.
- [9] Yueh Fang-yu, et al. *Journal of the Air and Waste, Management Association*, 2002, 52(11): 1307.
- [10] Yaroshchik P, Morrison R J S. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60: 986.
- [11] Yoshiro Ito, Osamu Ueki, Susumu Nakamura. *Anal. Chem. Acta*, 1999, 299: 401.
- [12] WANG Chuan-hui, DAI Lin, et al(王传辉, 戴琳, 等). *Chinese Journal of Lasers(中国激光)*, 2006, 33(9): 1190.
- [13] DAI Lin, WANG Chuan-hui, et al. *Optoelectronics Letters*, 2007, 3(2): 148.
- [14] Koch S, Garen W. *Appl. Phys. A*, 2004, 79: 1071.
- [15] Huang Jer-Shing, Ke Ching-Bin. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57: 35.
- [16] Janzen C, Fleige R. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60: 993.
- [17] ZHAO Shu-rui, CHEN Jin-zhong, WEI Yan-hong, et al(赵书瑞, 陈金忠, 魏艳红, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(2): 214.

Detection of Metal Ions in Water Solution by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

WU Jiang-lai¹, FU Yuan-xia², LI Ying¹, LU Yuan¹, CUI Zhi-feng², ZHENG Rong-er^{1*}

1. Optics and Optoelectronics Laboratory, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

2. Institute of Atomic and Molecular Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China

Abstract Environmental concerns about the hazardous heavy metals in seawaters have been greatly increased in these years. To evaluate the potential application of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) to on-line toxic metals pollution monitoring in ocean, some experimental investigations with LIBS technique to detect metal ions in CuSO_4 and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ water solutions have been carried out in our laboratory. A Q-switched Nd:YAG laser operating at 532 nm with pulse width of 10 ns and repetition frequency of 10 Hz was utilized to generate plasma on a flowing liquid surface. The ensuing plasma emission was coupled by a quartz lens to a double grating monochromator and recorded with a PMT in conjunction with a computer controlled boxcar integrator. The temporal characteristic of the laser induced plasma and the power dependence of LIBS signal were investigated. The operation condition was improved with the optimal ablation pulse energy and the delay time for LIBS signal detection. The ablation location was varied to achieve better LIBS signal. The optimized ablation location for lead was found to be different from that for copper due to the breakdown of the ambient air. The detection limit of metal ion in water solution under the optimized operation conditions was found to be 31 ppm for copper and 50 ppm for lead. The experimental results proved that the flexibility of LIBS has the potential to be applied to the detection of toxic metals in seawaters, but the limits of detection for each element should be improved further to make a practical application of LIBS in this field.

Keywords LIBS; Water solution; Copper ions; Lead ions

(Received Mar. 16, 2007; accepted Jun. 26, 2007)

* Corresponding author