

气雾化辅助激光诱导击穿光谱检测水中的痕量金属元素

朱光正 郭连波 郝中骐 李常茂 沈萌 李阔湖 李祥友 刘建国 曾晓雁 陆永枫

Detection of metal element in water using laser-induced breakdown spectroscopy assisted by nebulizer

Zhu Guang-Zheng Guo Lian-Bo Hao Zhong-Qi Li Chang-Mao Shen Meng Li Kuo-Hu Li Xiang-You
Liu Jian-Guo Zeng Xiao-Yan Lu Yong-Feng

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 024212 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.024212

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.024212>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于多元定标法的脐橙 Pb 元素激光诱导击穿光谱定量分析

Quantitative analysis of laser induced breakdown spectroscopy of Pb in navel orange based on multivariate calibration

物理学报.2014, 63(10): 104213 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.104213>

连续波差分吸收激光雷达测量大气 CO₂

Continuous-wave modulation differential absorption lidar system for CO₂ measurement

物理学报.2014, 63(10): 104214 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.104214>

基于可调谐半导体激光吸收光谱技术的气体浓度测量温度影响修正方法研究

Study on the temperature modified method for monitoring gas concentrations with tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报.2013, 62(23): 234204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.234204>

激光诱导 AIO 自由基 B²Σ⁺→X²Σ⁺ 跃迁光谱研究

Study on the emission spectrum of AIO radical B²Σ⁺→X²Σ⁺ transition using laser-induced breakdown spectroscopy

物理学报.2013, 62(22): 224211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.224211>

2.0 μm 处 CO₂ 高温谱线参数测量研究

Study of CO₂ spectroscopic parameters at high temperature near 2.0 μm

物理学报.2013, 62(22): 224206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.224206>

雾化辅助激光诱导击穿光谱检测水中的痕量金属元素*

朱光正 郭连波 郝中骥 李常茂 沈萌 李阔湖 李祥友† 刘建国
曾晓雁 陆永枫

(华中科技大学, 武汉光电国家实验室(筹), 武汉 430074)

(2014年6月9日收到; 2014年7月9日收到修改稿)

为了改善其检测极限和定量分析的线性拟合系数, 同时满足实时在线监测的需求, 采用雾化辅助激光诱导击穿光谱技术, 对水溶液中钙(Ca), 铬(Cr), 钾(K), 镁(Mg), 钠(Na), 铅(Pb)六种元素进行了定性和定量检测. 通过对离焦量、横向距离、激光能量以及延时4个主要参数的优化, 获得上述六种元素的检测极限分别为1.2, 3.2, 19.1, 3.4, 2.8和15.9 ppm, 其线性拟合系数均达到0.99以上. 实验结果表明, 雾化辅助激光诱导击穿光谱技术是一种快速在线检测液体中痕量金属元素的有效方法.

关键词: 雾化, 激光诱导击穿光谱技术, 金属元素, 水溶液

PACS: 42.62.Fi, 52.38.Mf, 52.50.Jm

DOI: 10.7498/aps.64.024212

1 引言

激光诱导击穿光谱技术^[1,2](laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是以高能量密度的激光对样品进行轰击以产生发光等离子体, 通过采集该等离子体中特征光谱而获得样品所含元素种类和含量的一种原子发射光谱技术. LIBS技术具有快速、微损、几乎无须样品预处理和全元素分析等优点, 并且可以分析固态^[3]、液态^[4]、气溶胶^[5]、气态^[6]等各种形态的物质. 目前LIBS技术已经广泛应用于环境监测^[7,8]、矿石探测^[9]、太空探索^[10]等诸多领域.

然而, LIBS技术对液态样品进行分析时, 如果直接将高能量密度的激光聚焦到液体表面, 容易造成液体飞溅, 飞溅出的小液滴会影响激光光路. 同时, 激光诱导产生的冲击波会使液面产生较大波动, 引起作用区域的变动. 这些因素将导致激光与液体样品相互作用时能量密度发生变化, 从而降低

了等离子体光谱信号的稳定性, 导致获得的检测极限(limit of detection, LoD)以及定标曲线的线性拟合系数(R^2)均较差. 为克服上述缺点, LIBS领域的学者提出了多种方法, 主要包括: 1) 静态液体变为稳定流速的液柱^[11-13], 其原理是将液体通过蠕动泵和喷嘴把液体变成恒定流速的液柱, 该方法在一定程度上改善了LoD和 R^2 , 然而对样品的需求量比较大, 实验过程中样品一般都会循环使用, 基体的蒸发会导致样品的浓度发生变化, 难免会引入误差; 2) 液体转化为固体^[14,15], 采用适当的固体基体, 比如滤纸、活性炭等, 吸收液体样品并烘干, 这种方法由于大幅度地提高了样品的浓度, 故能极大地改善LoD和 R^2 , 而且对样品的需求也非常少, 其缺点是样品预处理时间比较长; 3) 液体转化为气溶胶^[16-18], 通过雾化器快速地把液体转化为气溶胶的形态, 这种方法增强了激光与样品的相互作用, 有效改善了LoD和 R^2 , 同时对样品的需求很少, 样品预处理时间可以忽略, 是一种极具潜力的方法. 目前, 液体转化为气溶胶的方法主要有超声

* 国家重大科学仪器设备开发专项(批准号: 2011YQ160017)、国家自然科学基金(批准号: 51128501)、中国博士后科学基金(批准号: 2013M542014)和中央高校基本科研业务费(批准号: CXY13Q021, CXY13Q022)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xyli@mail.hust.edu.cn

波雾化法和气雾化法, 其中超声波雾化是使用超声波换能片将液体转化为气溶胶, 这种方式必须要把样品置于雾化室中, 设备结构复杂, 操作繁琐, 样品更换困难. 气雾化辅助方法通过雾化器直接将液体溶液雾化成气溶胶流, 采用 LIBS 技术对稳定的气溶胶流进行检测, 不仅能有效地克服液体的波动和飞溅等不利因素, 改善 LIBS 检测溶液中微量金属元素的 LoD 和 R^2 , 而且对样品的预处理时间极短, 可应用于工业污水、矿泉水质量的在线检测等领域.

作为一种新型的液体检测方法, Poulain 和 Alexander^[19] 对比了单向和多向喷射气溶胶时 Na 的检测极限, 分别可达 165 和 965 ppm, 并得出 LoD 与气溶胶的大小存在密切关系的结论, 即气溶胶越小, LoD 越低; Kumar 等^[18] 采用 Meinhard 雾化器辅助 LIBS 研究了不同的气流速度和不同的提升速度对 Mg 元素的光谱强度的影响, 得出气雾化辅助 LIBS 对溶液中 Mg 元素的 LoD 可达 0.17 ppm. Alonsoá 和 Laserna^[20] 采用激光诱导击穿光谱对 10 m 之外的气溶胶进行了检测, 获得了 Na 的 LoD 为 55 ppm. 上述研究都获得了不错的成果, 然而, 以上工作中, 所用的溶液成分简单, 仅对一些易激发元素的 LoD 进行了分析, 而且分析精度差.

本文采用雾化器辅助激光诱导击穿光谱技术, 对水溶液中的钙 (Ca), 铬 (Cr)、钾 (K)、镁 (Mg)、钠 (Na)、铅 (Pb) 等痕量金属元素同时进行了定性和定量分析. 以谱线信噪比 (signal to noise ratio, SNR) 最优为标准, 通过对离焦量、横向距离、激光能量以及延时等参数的优化, 获得了各元素的 LoD, 同时对上述 6 种元素进行定量分析, 绘制了定标曲线, 并获得了各元素的 R^2 .

2 实验装置

实验装置如图 1 所示. 在高速氩气的作用下, Venturi 效应^[21] (受限流体在通过缩小的过流断面时, 出现流速或流量增大的现象, 其流量与过流断面成反比) 使雾化器喷嘴处产生一个稳定的负压, 在负压的作用下, 样品皿中的液体被提升至喷嘴, 并被气流冲击破碎成雾滴喷出, 形成具有一定发散角的气溶胶流. 实验中雾化器的最佳工作状态为: 进气压强为 0.3 MPa, 载气流速为 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 液体流速为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 在雾化器的喷嘴口处安装了一个圆锥形接口的回收装置, 该装置可回收多余气溶胶, 同时使气溶胶流更稳定. 激发光

源采用 Nd:YAG 激光器 (Quantel Brilliant B, 波长 532 nm, 脉冲 7 ns, 工作频率 10 Hz), 其输出脉冲激光束经聚焦镜 (焦距 150 mm) 聚焦到气溶胶柱上, 激发出等离子体, 该等离子体经光收集器采集后, 耦合进入光纤, 并传输至与其末端连接的中阶梯光谱仪 (Andor ME5000). 该中阶梯光谱仪装配了 ICCD, ICCD 工作在门控模式下, 所获得的光谱信息最后输入到计算机进行分析处理. 激光器、ICCD 均通过数字延时发生器 (DG535) 进行同步触发控制.

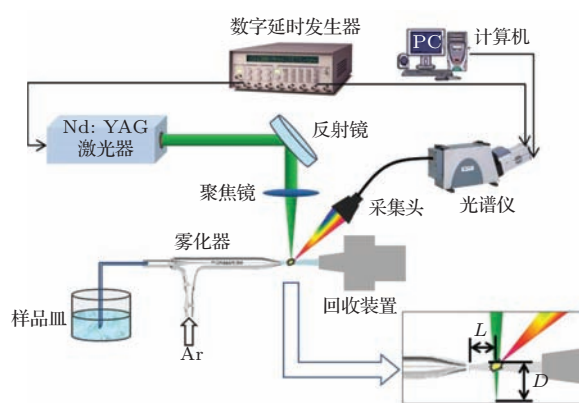


图 1 实验装置示意图

实验中所用的样品浓度范围为 20—2500 ppm, 均为通过浓度为 2% 的稀硝酸溶液逐级稀释浓度为 5000 ppm 的母液而得, 母液为以分析纯的固态样品自行配制. 样品中各元素浓度如表 1 所示.

表 1 样品中各元素含量

元素	含量/ppm									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ca	1250	1000	750	500	250	150	100	—	—	—
Cr	500	400	300	200	100	80	60	40	—	—
K	5000	4000	3000	2000	1000	600	400	200	100	80
Mg	2500	2000	1500	1000	500	300	—	—	—	—
Na	2500	2000	1500	1000	500	300	200	100	50	20
Pb	1000	800	600	400	200	160	120	60	—	—

3 实验结果分析与讨论

3.1 雾化器实验参数优化

如图 1 中局部放大图所示, 实验中的离焦量 D 是指激光束的焦点到气溶胶柱表面的距离, 焦平面在表面之上为正, 在表面之下为负; 实验中的横向距离 L 是指喷嘴前端到激光束中心距离. 图 2(a)

给出了光谱强度随离焦量 D 的变化规律. 可以看出, 光谱 (Ca II 393.366 nm) SNR 随着离焦量 D 先增大后减小, 最大值出现在离焦量 D 为 -6 mm 时. 其原因在于: 正离焦情况下, 激光焦点在气溶胶柱上方, 造成空气击穿, 激光大部分能量被空气所吸收, 只有少部分激光能量对气溶胶进行有效烧蚀, 同时空气击穿会引入大量的噪声, 导致等离子体发射光谱 SNR 变差. 当激光焦点位置越来越靠近气溶胶流, 即离焦量 D 减小, 气溶胶吸收的激光能量增加, 被烧蚀的气溶胶随之增多, 得到光谱的 SNR 亦随之增强. 当离焦量 D 达到最佳值时, 得到的光谱 SNR 亦达到最大值; 此时若离焦量 D 继续减少, 则由于激光聚焦到溶胶柱表面的光斑变大, 激光能量密度降低, 激光与气溶胶的相互作用减弱, 烧蚀出的等离子体光信号随之变弱, 其光谱信噪比开始降低.

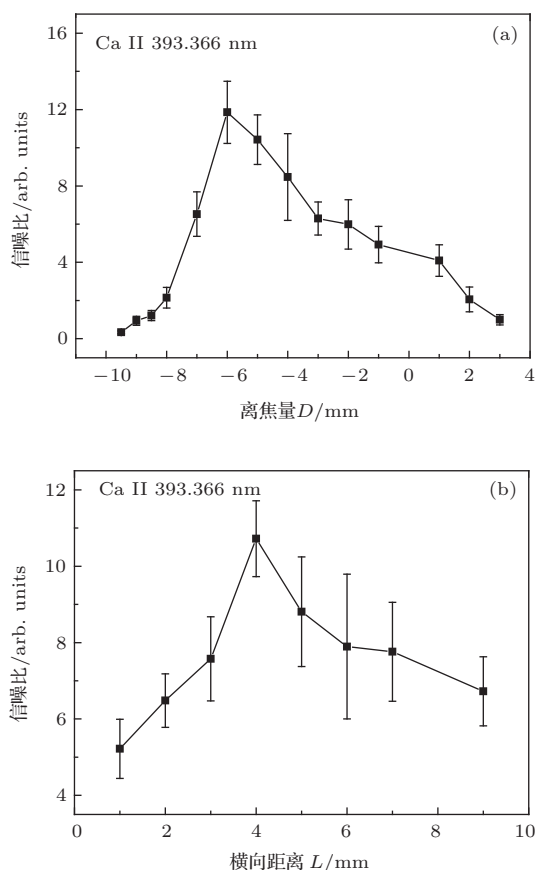


图2 雾化器优化 (a) 离焦量 D 优化; (b) 横向距离 L 优化

图2(b)给出了横向距离 L 与光谱 SNR 的关系. 如图所示, 随着横向距离 L 的增大, 光谱 (Ca II 393.366 nm) SNR 同样呈先增大后减小趋势, 在横向距离 L 为 4 mm 时达到最大值. 这种现象主要与

雾化器产生的气溶胶特性有关, 在氩气作用下, 雾化器将液体样品雾化, 并以一较小发散角向外扩散. 实验中采用回收装置, 一方面, 尽量减少气溶胶流发散角, 提高气溶胶密度; 另一方面, 避免气溶胶漂浮在激光聚焦镜和光谱采集镜附近, 影响激光的聚焦和采集效果. 由 Poulain 和 Alexander^[19] 的工作可知, 气溶胶尺寸越小, LoD 越低, 即激光与气溶胶作用越充分. 气溶胶以一定发散角向外喷射, 随着气溶胶流离开喷嘴距离的增加, 雾化效果越充分, 气溶胶颗粒不断减小, 激光与气溶胶作用越强; 但是, 由于气溶胶柱从喷嘴出来后呈发散状态, 随着横向距离 L 增加, 气溶胶柱内气溶胶密度减小. 由此可知, 开始阶段, 雾化效果起主要作用, 随着横向距离 L 增加, 雾化越充分, SNR 越大; 而当横向距离 L 超过一定值后, 气溶胶密度起主导作用, 因此, 存在一个最佳横向距离 L , 经优化后为 4 mm.

3.2 激光能量与延时优化

图3给出了不同激光能量下钙元素光谱 (Ca II 393.366 nm) SNR 随时间延迟的演化关系. 实验中激光输出能量分别选择 70, 100 和 150 mJ·pulse⁻¹. 由图可知, 在 70 mJ·pulse⁻¹ 时, 钙元素 (Ca II 393.366 nm) 光谱 SNR 随时间的延迟呈先增大后减少趋势, 在 0.4 μ s 延时达到最大值. 其原因是延时较小时, 等离子体的温度非常高, 等离子体内部大部分原子和离子都处于激发态, 存在很强的韧致辐射, 连续谱背景和噪声非常大, 开始光谱 SNR 非常低, 随着等离子体的温度快速下降, 韧致辐射迅速减小, 噪声随之迅速衰减, 而特征光谱衰减缓慢, 因而光谱的 SNR 随之增大. 当延时达到一定的

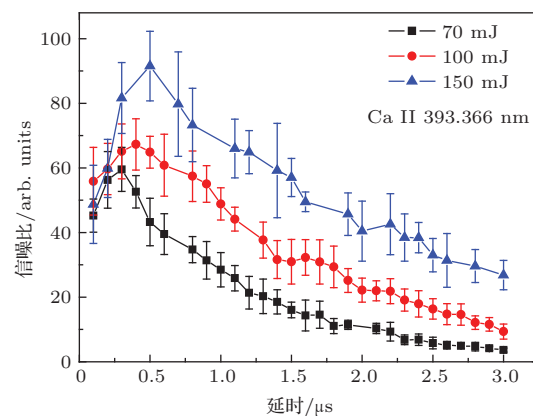


图3 不同烧蚀激光能量情况下, 光谱 SNR 与采集延时的关系

值时, 特征光谱强度与背景噪声的比值会达到一个最大值, 即最佳光谱 SNR, 随后光谱 SNR 逐渐减小. 在 100 和 150 $\text{mJ}\cdot\text{pulse}^{-1}$ 激光输出时, 获得了类似的结果, 不同的是, 光谱 SNR 的最大值出现时间随着能量的增强而延后, 其最大值分别出现在 0.5 和 0.6 μs . 不同激光烧蚀能量下等离子体的温度是不同的, 一般说来, 激光能量越大, 等离子体温度越大, 对应的最佳光谱 SNR 所需要的延时就越大.

由于雾化器中的毛细管(雾化器的核心器件)比较脆弱, 高能量激光诱导产生的强冲击波极有可能对其造成损伤. 为保护雾化器中的毛细管, 选择最佳激光能量为 100 $\text{mJ}\cdot\text{pulse}^{-1}$, 在该能量下,

既能保护雾化器的毛细管不受到损伤, 又能获得较高的光谱 SNR.

3.3 定量分析及检测极限

在上述各项实验参数优化的基础上, 采用气雾化辅助 LIBS 技术对水溶液中的 6 种痕量金属元素进行检测, 分别获得了它们的定标分析曲线. 图 4 所示分别为元素钙(Ca II 393.366 nm)、铬(Cr II 425.433 nm)、钾(K I 766.489 nm)、镁(Mg I 285.213 nm)、钠(Na I 588.995 nm)、铅(Pb I 405.781 nm)的定标曲线. 为减少光谱强度的相对误差, 每幅光谱均积累了 100 个脉冲, 并重复 6 次平均后得到. 由图可知, Ca, Cr, K, Mg, Na, Pb 6 种元素的 R^2

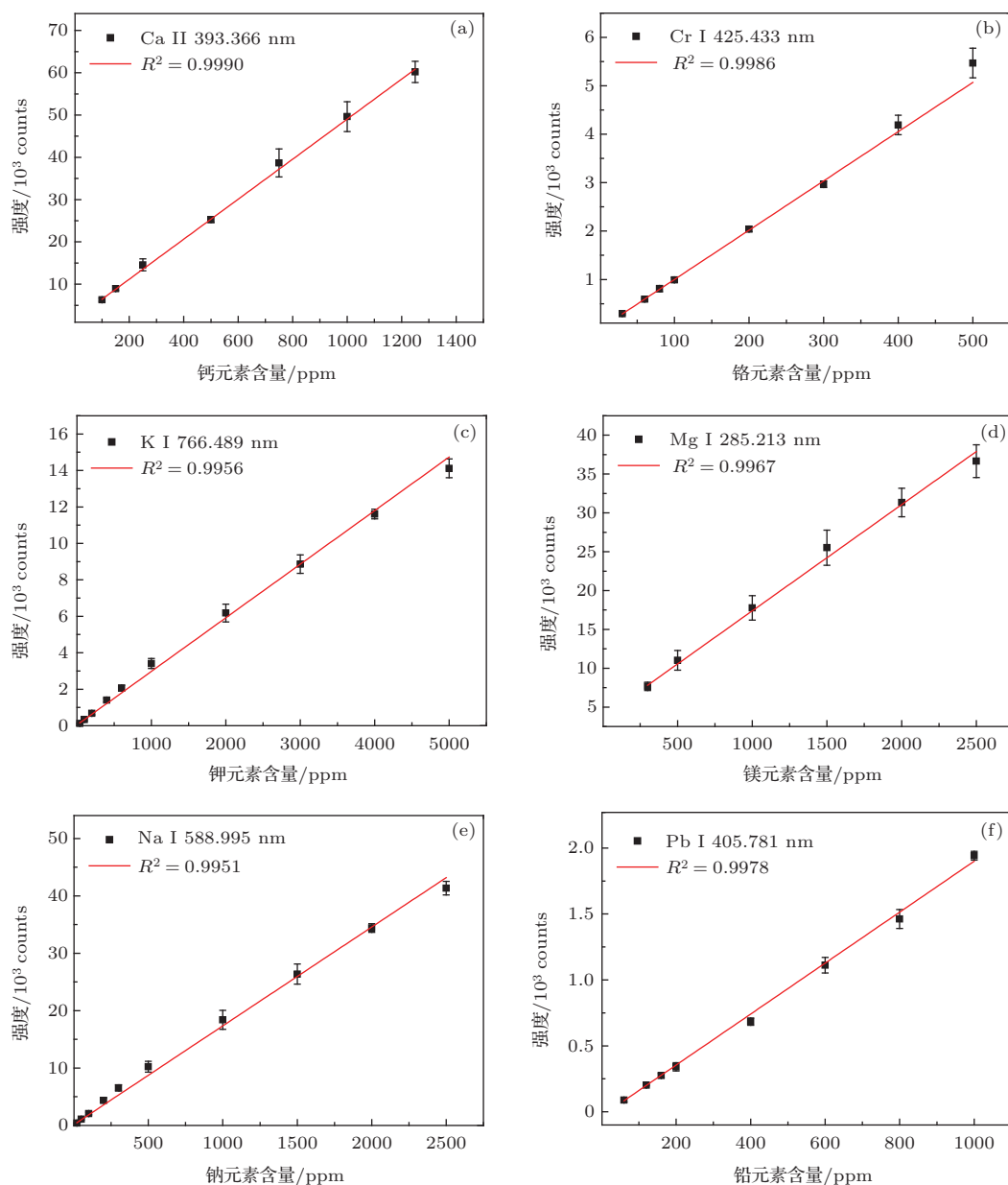


图4 定标曲线 (a) Ca; (b) Cr; (c) K; (d) Mg; (e) Na; (f) Pb

均可达0.99以上. 各元素的LoD的计算公式均为 $3\sigma/\kappa$, 其中 σ 为光谱背景噪声的标准偏差, κ 为定标曲线的斜率. 本实验中光谱背景噪声一般为十几个Counts. 结果如表2所示, Ca, Cr, K, Mg, Na, Pb的LoD分别可达1.2, 3.2, 19.1, 3.4, 2.8, 15.9 ppm. 由于引入气雾化辅助LIBS有效克服了液态样品的飞溅和波动问题, 把液体变成细小的气溶胶形态, 极大地增强了激光与样品的相互作用, 因而本实验获得了液体中6种痕量金属元素的较高的 R^2 以及较低的LoD.

表2 各元素的线性拟合系数与检测极限

元素	谱线/nm	拟合系数 R^2	LoD/ppm
Ca	393.366	0.9990	1.2
Cr	425.433	0.9986	3.2
K	766.489	0.9956	19.1
Mg	285.213	0.9967	3.4
Na	588.995	0.9951	2.8
Pb	405.781	0.9978	15.9

4 结 论

本文采用气雾化辅助LIBS技术对水溶液中的6种痕量金属元素进行了检测. 研究了不同离焦量、横向距离、激光能量以及延时等主要参数对光谱SNR的影响, 在实验参数优化基础上, 获得了Ca, Cr, K, Mg, Na, Pb的LoD分别为1.2, 3.2, 19.1, 3.4, 2.8和15.9 ppm. 在定量分析中, 定标曲线的 R^2 均达到0.99以上. 结果表明, 气雾化辅助LIBS技术不仅保留了LIBS快速、实时的优点, 而且极大地改善了LIBS在水溶液痕量金属元素检测中LoD和 R^2 , 为LIBS技术应用于水污染检测、液态产品线的质量在线监控提供了一种行之有效的方法.

参考文献

- [1] Lu C P, Liu W Q, Zhao N J, Liu L T, Chen D, Zhang Y J, Liu J G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 045206 (in Chinese)

- [2] Noll R 2012 *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Berlin: Springer Berlin Heidelberg) pp7–15
- [3] Guo L B, Hao R F, Hao Z Q, Li K H, Shen M, Ren Z, Zeng X Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 224211 (in Chinese) [郭连波, 郝荣飞, 郝中骐, 李阔湖, 沈萌, 任昭, 曾晓雁 2013 物理学报 **62** 224211]
- [4] Wang C L, Liu J G, Zhao N J, Ma M J, Wang Y, Hu L, Zhang D H, Yu Y, Meng D S, Zhang W, Liu J, Zhang Y J, Liu W Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 125201 (in Chinese) [王春龙, 刘建国, 赵南京, 马明俊, 王寅, 胡丽, 张大海, 余洋, 孟德硕, 章炜, 刘晶, 张玉钧, 刘文清 2013 物理学报 **62** 125201]
- [5] Carranza J E, Fisher B T, Yoder G D, Hahn D W 2001 *Spectrochim. Acta Part B* **56** 851
- [6] Sturm V, Noll R 2003 *Appl. Opt.* **42** 6221
- [7] Yu Y, Hao Z Q, Li C M, Guo L B, Li K H, Zeng Q D, Li X Y, Ren Z, Zeng X Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 215201 (in Chinese) [于洋, 郝中骐, 李常茂, 郭连波, 李阔湖, 曾庆栋, 李祥友, 任昭, 曾晓雁 2013 物理学报 **62** 215201]
- [8] Gottfried J L 2007 *Spectrochim. Acta Part B* **62** 1405
- [9] Laville S, Sabsabi M, Doucet F R 2007 *Spectrochim. Acta Part B* **62** 1557
- [10] Knight A K, Scherbarth N L, Cremers D A, Ferris M J 2000 *Appl. Spectrosc.* **54** 331
- [11] Yaroshchuk P, Morrison R J, Body D, Chadwick B L 2005 *Spectrochim. Acta Part B* **60** 986
- [12] Yueh F Y, Sharma R C, Singh J P 2002 *J. Air Waste Manage. Assoc.* **52** 1307
- [13] St-Onge L, Kwong E, Sabsabi M 2004 *J. Pharm. Biomed. Anal.* **36** 277
- [14] Wal R L V, Ticich T M, West J R, Householder P A 1999 *Appl. Spectrosc.* **53** 1226
- [15] Díaz Pace D M, D'Angelo C A, Bertuccelli D, Bertuccelli G 2006 *Spectrochim. Acta Part B* **61** 929
- [16] Aras N, Yeşiller S Ü, Ateş D A, Yalçın Ş 2012 *Spectrochim. Acta Part B* **74** 87
- [17] Zhong S L, Lu Y, Cheng K, Xiu J S, Zheng R E 2011 *Spectrosc. Spec. Anal.* **31** 1458 (in Chinese) [钟石磊, 卢渊, 程凯, 修俊山, 郑荣儿 2011 超声波雾化辅助液体样品激光诱导击穿光谱技术研究 **31** 1458]
- [18] Kumar A, Yueh F Y, Miller T, Singh J P 2003 *Appl. Opt.* **42** 6040
- [19] Poulain D E, Alexander D R 1995 *Appl. Spectrosc.* **49** 569
- [20] Álvarez-Trujillo L A, Ferreroa A, Laserna J J 2008 *J. Anal. At. Spectrom.* **23** 885
- [21] Blocken B, Moonen P, Stathopoulos T, Carmeliet J 2008 *J. Eng. Mech.* **134** 1021

Detection of metal element in water using laser-induced breakdown spectroscopy assisted by nebulizer^{*}

Zhu Guang-Zheng Guo Lian-Bo Hao Zhong-Qi Li Chang-Mao Shen Meng Li Kuo-Hu
Li Xiang-You[†] Liu Jian-Guo Zeng Xiao-Yan Lu Yong-Feng

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 9 June 2014; revised manuscript received 9 July 2014)

Abstract

In order to improve the limit of detection and linearity without losing the advantage of on-line and *in-situ* measurement, laser-induced breakdown spectroscopy assisted by nebulizer is investigated. The influences of the main experimental parameters, namely the defocusing amount, the distance between the nebulizer and the central of laser beam, the ablation energy and the delay are studied to maximize the signal-to-noise ratio. Using laser-induced breakdown spectroscopy assisted by nebulizer, we demonstrate that the detection limits are 1.2, 3.2, 19.1, 3.4, 2.8, and 15.9 ppm for Ca, Cr, K, Mg, Na, Pb respectively, and the linearities are all above 0.99. The results show that laser-induced breakdown spectroscopy assisted by nebulizer is an effective method to detect the tracing metal element in liquid on-line and in-situ.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, nebulizer, metal element, water

PACS: 42.62.Fi, 52.38.Mf, 52.50.Jm

DOI: 10.7498/aps.64.024212

^{*} Project supported by the Special Funds of the Major Scientific Instrument Equipment Development of China (Grant No. 2011YQ160017), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51128501), the 54-class general Financial Grant from the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2013M542014), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. CXY13Q021, CXY13Q022).

[†] Corresponding author. E-mail: xyli@mail.hust.edu.cn