

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.04.022

AlCl₃ 水溶液的激光诱导击穿光谱特性研究

王莉^{1,2}, 崔执凤², 徐丽¹

(1. 蚌埠学院数学与物理系, 蚌埠 233030; 2. 安徽师范大学原子与分子物理研究所, 芜湖 241000)

摘要: 利用自建的液相射流单脉冲激光诱导击穿光谱(LIBS)实验装置, 系统地研究了激光能量、ICCD探测延时和ICCD门宽等实验参数对AlCl₃水溶液LIBS特性的影响, 确定了将LIBS用于AlCl₃水溶液中Al元素定量分析时的最佳实验条件。

关键词: 液体射流; Al; 单脉冲; 信噪比; 激光诱导击穿光谱

中图分类号: O562.3; TN247 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)04-0799-04

An investigation on the laser-induced breakdown spectroscopy of AlCl₃ aqueous

WANG Li^{1,2}, CUI Zhi-Feng², XU Li¹

(1. Department of Mathematics and Physics, Bengbu College, Bengbu 233030, China;

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

Abstract: By using the home-made experimental setup with aqueous jets and single pulse laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS) technique, we detect the Al trace element in AlCl₃ aqueous and systematically study the impact of experimental parameters of laser energy, ICCD probe delay and gate width. The optimum experiment conditions for application of LIBS to the trace analysis in AlCl₃ aqueous are obtained.

Keywords: Liquid jet; Al; Single pulse; Signal to noise ratio; Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)

1 引言

随着工业的发展, 不当的工业废水排放造成了重金属对土壤和水体的污染越来越严重. 由于重金属污染物在环境中难以降解, 能在动物和植物体内积累, 通过食物链逐步富集, 浓度能成千上万甚至百万倍的增加, 最后进入人体造成伤害^[1,2]. 为对重金属的排放进行实时在线监测, 需要一种对痕量元素能够在线灵敏探测的技术手段, 目前世界上采用激光诱导击穿光谱(LIBS). LIBS技术具有检测限低, 快速原位、实时在线、多种元素同时检测等优点, 所以, 国内外研究人员把它用在金属材料分析^[3-6]、环境检测^[7-10], 生物医学^[11-13], 食品检

测^[14-17]等领域. 但是目前LIBS技术的分析方法还不是很成熟, 尤其是定量分析精度和传统的光谱分析方法相比还有一段距离, 因为该项分析技术还依赖于样品的基质效应、ICCD探测延时、分析线的选择、激光能量、ICCD门宽、样品的物理和化学性质以及样品表面几何和机械特性、背景信号的抑制、信噪比的提高等诸多因素.

本文主要探讨采用自建的液相射流单脉冲LIBS实验装置, 对溶液中的Al元素进行检测和分析. 相比于静止的液体, 流动的液柱对激光能量吸收较小, 避免了溅射和波动对LIBS信号的影响, 提高了信号稳定性, 从而提高了LIBS技术对液相基质痕量检测的灵敏度.

收稿日期: 2016-3-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(11074003); 校级自然科学基金项目(2015ZR17)

作者简介: 王莉(1987-), 女, 安徽亳州人, 讲师, 硕士研究生, 主要从事激光光谱及其应用. E-mail: wangli8710@163.com.cn

2 实验部分

2.1 实验装置

实验中建立的 LIBS 装置如图 1 所示,其基本组成包括单色仪,增强型电荷耦合器件 ICCD,蠕动泵,光纤,计算机采集与保存系统. 重复频率为 10 Hz,脉宽为 10 ns 的一台 Nd: YAG 调 Q 脉冲激光(Spectra-Physics, LAB170-10)所输出的 532 nm 光依次经过透镜 L_1 (BK7, $fL=30$ cm),透镜 L_2 (BK7, $fL=12$ cm)垂直入射于液柱. LIBS 信号经透镜 L_3 (BK7, $fL=5$ cm)聚焦进入光纤(长度 150 cm,直径为 10 mm),耦合进入单色仪(Princeton Instruments,分辨率 0.023 nm,光栅常数为 1200 l/mm,ACTON SP 2300i,焦距为 750 mm). 由增强型电荷耦合器件 ICCD 探测(Princeton, PIMAX1024)经过单色仪分光后的 LIBS 信号,最后由计算机完成信号的采集与处理.

2.2 样品配置

实验中以二次蒸馏水为溶剂,配置 Al 浓度为 500 ppm 的 $AlCl_3$ 溶液,将其作为母液,再根据需要稀释母液. 由蠕动泵控制样品溶液的流速在 18 ml/min,样品经过一个口径小于 0.5 mm 的喷嘴喷出.

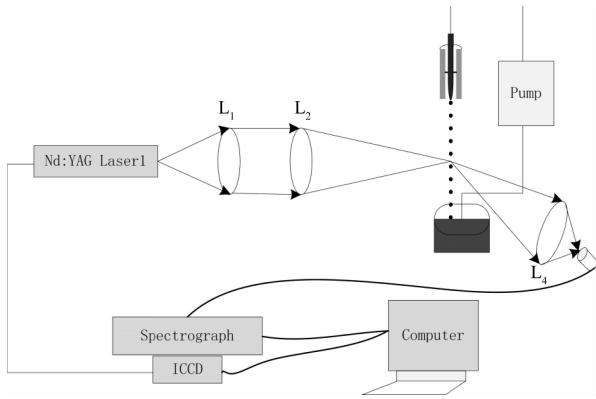


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup

3 实验结果及分析

3.1 激光脉冲能量对 LIBS 信号的影响

已有的研究表明,在选择激光脉冲能量时,若所选过大的激光脉冲能量,虽然等离子体的发射谱很强,但是容易使某些元素因强烈的吸收而发生饱和,同时还会造成周围空气吸收部分激光入射能量产生分解效应,导致与样品靶作用的有效激光能量

减少;若所选较小的激光脉冲能量,激光功率在聚焦处无法达到待测元素的击穿阈值,元素无法被激发,那么即使使用非常灵敏的检测手段也无法检测到信号. 为对激光脉冲能量进行优化,实验中我们固定信号采集延迟为 1200 ns,门宽为 150 ns,测定不同激光脉冲能量下的 $AlCl_3$ 水溶液中 Al (396.15 nm)元素的 LIBS 信号强度. 实验获得了入射脉冲能量为 30~90 mJ/pulse 时的 $AlCl_3$ 光谱图如图 2 所示. 由图可见,原子光谱信号强度随着激光脉冲能量的增加明显增强,但背景光谱信号也随之增强. 为了进一步优化激光脉冲能量,以 Al (396.15 nm)发射谱线为分析对象,实验中研究了激光脉冲能量与谱线强度、谱线信噪比 S/N 之间的关系,结果如图 3、图 4 所示. 图 3 表明当激光脉冲能量在 30~80 mJ/pulse 时,谱线强度与激光单脉冲能量基本呈线性关系. 当脉冲能量大于 50 mJ/pulse 时,谱线强度的上升逐渐变缓. 由图 4 可见,随着激光脉冲能量的增加,谱线信噪比先增强后减小,激光脉冲能量为 50 mJ/pulse 时,谱线信噪比达到最大值 85. 综合考虑谱线信噪比和发射谱线强度,最佳的激光脉冲能量应为 50 mJ/pulse.

3.2 LIBS 信号时间演化特性

由于韧致辐射等机制将导致较强的连续背景发射谱,所以在激光等离子体形成的初期 LIBS 信号会被湮灭在背景谱中. 噪声背景信号随着时间的推移快速衰减,其衰减速度大于原子谱线的衰减速度,于是等离子体将发射出锐利的原子谱线,信噪比也随之提高. 所以在实验过程中,为提高 LIBS 技术分析痕量元素的灵敏度,有必要选择恰当的延时降低噪声信号,从而优化原子光谱信号,提高信噪比. 实验中固定门宽为 150 ns,能量为 50 mJ/pulse,ICCD 门延时从 800~2800 ns 范围内变化时,测定了 Al(I) 396.15 nm 的发射谱线图和信噪比,实验结果分别如图 5 和图 6 所示.

图 5 表明当门延迟为 800 ns 时,LIBS 信号强度较大,同时连续背景光谱也比较强烈,随着门延迟继续增大,背景谱迅速减弱,信号强度降低,当延时大于 3000 ns 时,Al(I) 396.15 nm 的发射谱湮灭在连续背景谱中. 图 6 给出的是不同采集延时下 Al(I) 396.15 nm 的发射谱线的信噪比. 由图可见,Al(I) 396.15 nm 谱线的信噪比随着门延迟的增大先急剧增加,随后逐渐降低. 在门延迟为 1200 ns 时,信噪比达到最大值,因此本实验中最佳延迟设为 1200 ns.

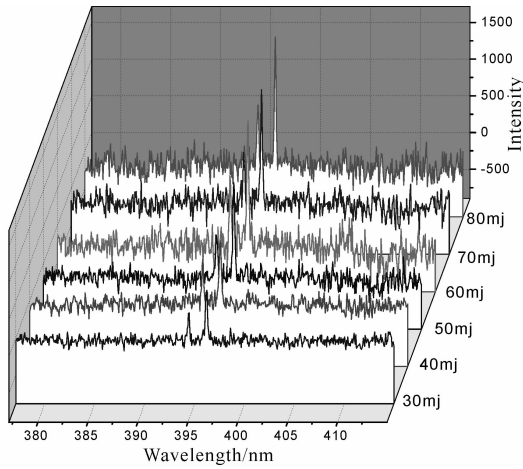


图 2 Al(396.15 nm) 的 LIBS 信号随着激光能量的变化光谱图

Fig. 2 The dependence of intensity of LIBS on the laser energy

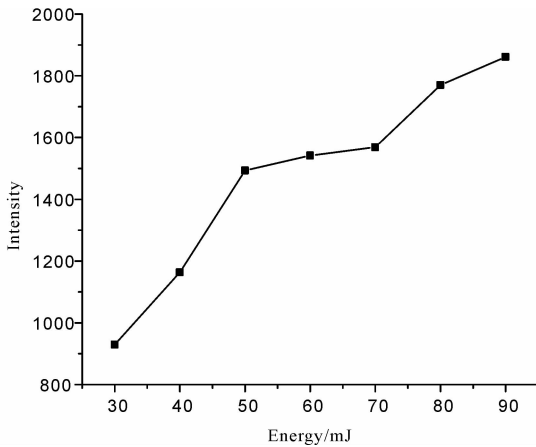


图 3 不同能量下的 Al(396.15 nm) 的 LIBS 信号强度 Fig. 3 The influence of laser energy on the line intensity of the Al(396.15 nm)

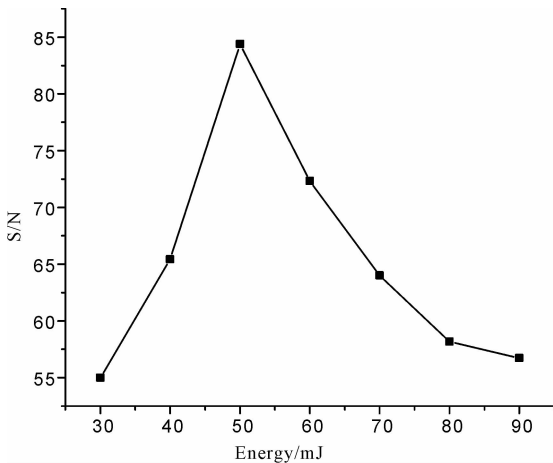


图 4 Al(396.15 nm) LIBS 信号的信噪比与脉冲能量的关系

Fig. 4 The dependence of S/N of the Al(396.15 nm) on the laser energy

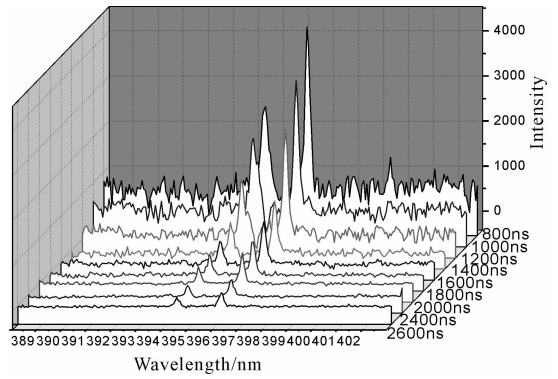


图 5 不同 ICCD 门延迟下的谱线图

Fig. 5 The dependence of spectrum on the time delay

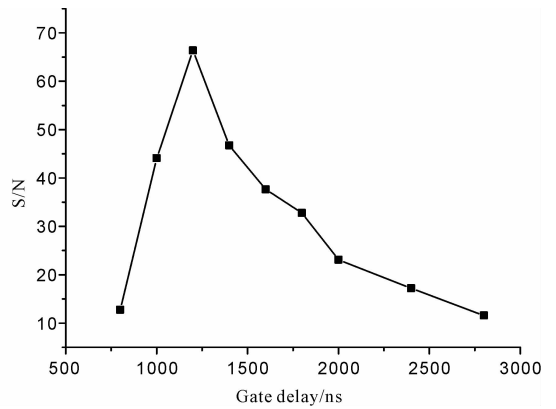


图 6 不同 ICCD 门延迟下 396.15 nm 谱线的信噪比 Fig. 6 Signal to noise ratio of 396.15 nm spectral line at different ICCD gate delays

3.3 ICCD 门宽对 LIBS 信号的影响

实验中固定门延迟为 1200 ns, 激光脉冲能量为 50 mJ, 分析研究了门宽在 60~200 ns 变化时对 Al 元素 396.15 nm 谱线信号强度和信噪比的影响, 实验结果分别如图 7、图 8、图 9 所示。由图可见, 门宽在 60~140 ns 之间时, 谱线信号强度迅速增大; 门宽为 140~160 ns 时, 谱线信号强度变化平缓; 继续增大门宽到 200 ns, 虽然背景信号, 谱线的强度都在增强, 但谱线信噪比迅速降低, 所以综合考虑强度和信噪比, 把门宽设置在 140~160 ns 范围时, 有较高的谱线强度和信噪比, 同时光谱信号的强度也较为稳定, 实验中最佳门宽设为 150 ns。

4 结论

提高痕量精确度和分析灵敏度的其中两个重要因素是谱线强度和信噪比, 由实验测得结果可知, 激光脉冲能量、ICCD 门宽度、门延时等实验参数对液相基质中金属元素 LIBS 信号的强度和信噪比有重要影响。通过对实验结果的分析可知, 综合考虑谱线强度和谱线的信噪比, 最佳实验参数

为:激光单脉冲能量为 50 mJ/pulse,ICCD 门延迟为 1200 ns,门宽为 150 ns.

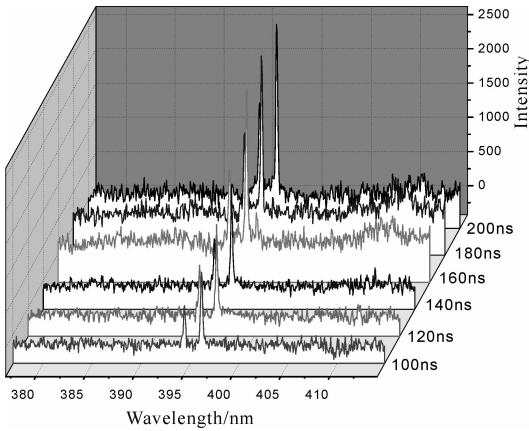


图 7 不同 ICCD 门宽下 396.15 nm 谱线信号
Fig. 7 The dependence of the 396.15 nm spectral line at different ICCD gate widths

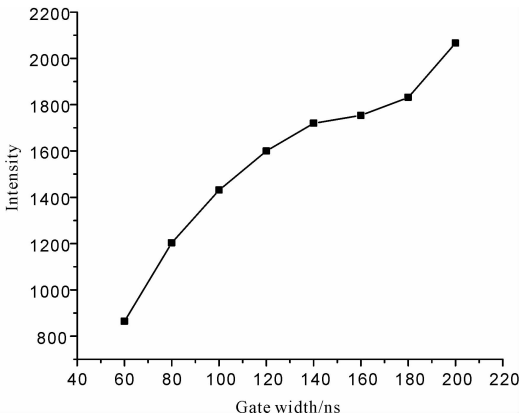


图 8 不同 ICCD 门宽下 396.15 nm 谱线的强度
Fig. 8 The 396.15 nm spectral line intensity at different ICCD gate widths

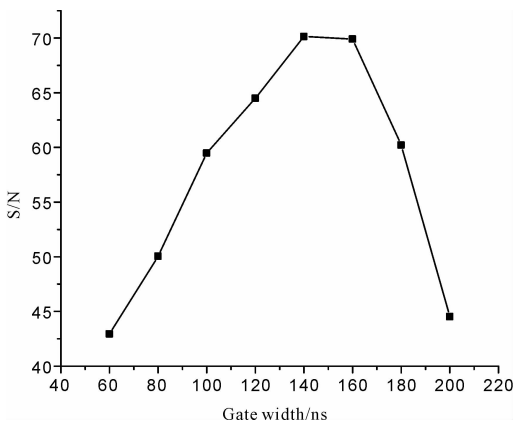


图 9 不同 ICCD 门宽下 396.15 nm 谱线信噪比
Fig. 9 The S/N of 396.15 nm spectral line at different ICCD gate widths

参考文献:

[1] 廖国礼,周音达,吴超.尾矿区重金属污染浓度预测

模型及其应用[J].中南大学学报,2004,35:1009.

- [2] 廖国礼,吴超.资源开发环境重金属污染与控制[M].长沙:中南大学出版社,2006.
- [3] 杨雪娇,彭飞飞,李润华.用激光诱导击穿光谱测量铝合金的激光烧蚀阈值[J].强激光与粒子束,2013,25:557.
- [4] Cong Z B,Sun L X,Xin Y,*et al.* Quantitative analysis of alloy steel based on laser induced breakdown spectroscopy with partial least squares method[J].Spectrosc Spect Anal,2014,34:542.
- [5] 徐媛,焦铮.背景气压对纳秒脉冲激光烧蚀半导体Ge的影响[J].四川大学学报:自然科学版,2015,52:1081.
- [6] 徐钦英,张永彬,王怀胜,等.激光诱导击穿光谱技术检测铀材料中微量杂质元素[J].中国激光,2015,42:318.
- [7] Shuchi Srivastava,Pavitra Tandon,Renu Singh,*et al.* Elemental investigation of river ganga water by LIBS[J].Nat Acad Sci Lett,2013,36:57.
- [8] 许鹤,袁萍.激光诱导空气等离子体光谱的时间演化特性研究[J].原子与分子物理学报,2014,31:447.
- [9] 吴金泉,林兆祥,刘林美,等. LIBS 技术在线监测重金属污染物的应用研究[J].中南民族大学学报:自然科学版,2013,32:68.
- [10] 徐丽,王莉,姚关心,等.以液体喷流方式利用 LIBS 定量分析水溶液中的 Cr 元素[J].安徽师范大学学报,2012,35:438.
- [11] Vicek Kumar Singh, Awadhesh Kumar Rai. Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a review [J]. Laser Med Sci, 2011, 26: 673.
- [12] Singh V K, Kumar V, Sharma J, *et al.* Importance of laser induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a comprehensive review [J]. Mater Focus, 2014, 3: 169.
- [13] 刘晓娜,张乔,史新元,等.基于 LIBS 技术的树脂类药材快速元素分析及判别方法研究[J].中华中医药杂志,2014,30:1610.
- [14] 万雄,王建宇,叶健华,等.激光诱导击穿光谱对污染鱼体内重金属元素分布与含量的分析[J].光谱学与光谱分析,2013,33:206.
- [15] 吴鼎,海然,刘平,等.基于激光诱导击穿光谱地沟油鉴别的初步探究[J].科学通报,59:2071.
- [16] 何秀文,黄林,刘木华,等.激光诱导击穿光谱对大米中镉元素的监测分析[J].应用激光,2014,34:72.
- [17] 徐媛,姚明印,刘木华.激光诱导击穿光谱检测牛奶中的 Na 元素[J].光电子·激光,2013,24:205.