

激光击穿光谱检测葡萄糖溶液的实验研究

张文艳, 林兆祥*, 宋述燕, 陈亚光, 刘向明

中南民族大学电子信息工程学院激光光谱实验室, 湖北 武汉 430074

摘要 利用 Nd: YAG 脉冲激光器波长为 1 064 μm 的光束诱导葡萄糖溶液产生等离子体, 并用光谱仪和 ICCD 来探测其光谱信号。选取碳 (C: 247.86 nm) 作为葡萄糖的特征谱线, 比较浓度为 3%, 6%, 9% 的葡萄糖溶液谱线强度的大小, 得出谱线强度随浓度增大而增强的规律。在同一浓度下, 通过改变 ICCD 延时采样的时间, 获得特征谱线的强度演化曲线, 实验结果表明, 特征谱线的衰减时间约为 300 ns。改变溶液浓度, 发现特征谱线的衰减过程不受溶液浓度的影响。

关键词 激光诱导击穿光谱; 葡萄糖溶液; 特征谱线; 时间演化

中图分类号: O657.3; R318.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)05-1003-04

引言

激光诱导击穿光谱 (laser induced breakdown spectroscopy, 简称 LIBS) 技术是利用激光与物质作用产生的等离子体光谱进行实时、快速探测的一种新方法。自上世纪 80 年代后期被提出后, 该技术目前已广泛应用于环境污染监测^[1-3]、燃烧^[4]、冶金领域^[5], 同时也在皮肤和骨骼测量^[6]、古艺术品鉴定^[7] 等领域常见报道。LIBS 技术在医学方面的应用, 国外已有成功用于诊断和治疗龋齿、屈光性角膜手术的报道^[8], 在癌症、运动员是否服用兴奋剂^[9] 的检测方面也有相关的研究。

考虑到 LIBS 技术具有实验对象不需要进行预处理, 分析方便; 研究对象再污染的概率很小; 研究分析对象所需的量很小; 能同时对多种元素进行分析; 能实现真正的快速分析等诸多优点, 我们设想用该方法来检测人体体液中葡萄糖的浓度, 为糖尿病检测提供一种全新的方法。作为初步尝试, 我们系统地研究了葡萄糖溶液的激光击穿光谱与其葡萄糖浓度(含量)的关系, 本文介绍了这方面的一些最新研究成果, 据我们所知, 目前国内外尚无类似的工作报道。

1 实验装置

实验中采用 Nd: YAG 脉冲激光器 (Quantar Ray PRO-290, SP) 作为激发光源, 用以击穿样品产生等离子体。光谱仪 (Mechelle 5000, Andor) 和 ICCD (iStar DH 734 18r 03,

Andor) 作为信号检测装置, 光谱仪和 ICCD 均由 PC 机控制, 构成了一套激光击穿光谱检测实验系统, 如图 1 所示。

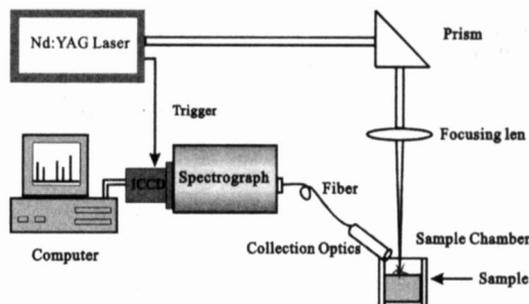


Fig 1 Schematic diagram of the experiment setup for the LIBS test

利用 Nd: YAG 激光器产生频率为 10 Hz、输出脉宽为 10 ns、波长为 1 064 nm、能量为 570 mJ 的激光束, 激光束经入射角为 45° 的反射镜 (20QM20HM 15, Newport) 转向, 再经 $f = 30$ cm 的透镜聚焦于葡萄糖溶液表面产生高温、高密度的等离子体。该等离子体的光信号被收光器收集, 经光纤传导进入光谱仪, 由光谱仪分光, ICCD 全谱检测测定, 最后, 将这些数据输入计算机进行处理。光谱仪和 ICCD 的共有光谱范围为 200~850 nm, 本文中全谱图就是指在该波段上的光谱图。在本文所有实验中, 收光器与等离子体之间的距离为 18 cm, ICCD 采用 Integrate on chip 和 Accumulate 模式。收光器与等离子体之间的距离没有取得太近是为了防止液体气化和液体溅起使收光器里面的聚焦透镜变模糊影响成像

收稿日期: 2007-05-10, 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50646037) 和湖北省自然科学基金项目 (2005aba312) 资助

作者简介: 张文艳, 女, 1981 年生, 中南民族大学电子信息工程学院硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: lin_zhaox@126.com

质量。采用 Integrate on chip 和 Accumulate 模式,可以减少背景噪声提高信噪比。本文中葡萄糖溶液是指用葡萄糖和蒸馏水配置的葡萄糖水溶液,其浓度为葡萄糖的质量与溶液质量之比的百分数。

采集激光击穿光谱信号一般是在与激光成 90° 方向上,用一个收光器收集散射出来的 LIBS 信号。由于等离子体光谱发射没有方向性,为了避免激光光源的干扰,并尽可能多的收集等离子体光信号,我们采用在激光入射方向的侧面探测信号。对光谱进行分析研究可以得到被测物质的成分与浓度,为了能准确地反演出物质的成分,故在做实验之前,用标准汞灯(HG 1, Ocean Optics)对光谱仪做了波长校准。

2 实验结果与分析

2.1 葡萄糖溶液的 LIBS 谱图

利用图 1 的实验装置,在同样条件下采集了浓度为 9% 的葡萄糖溶液和蒸馏水的全谱图,分别如图 2(a)和(b)所示。这里激光触发和 ICCD 开门之间的延时为 $0.8 \mu\text{s}$, ICCD 的门宽为 $2.0 \mu\text{s}$,累加次数为 10。

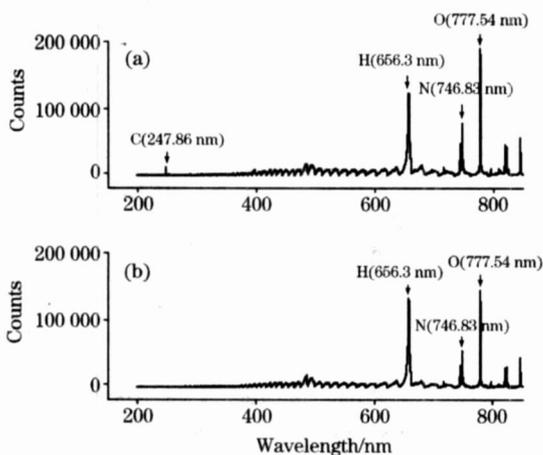


Fig 2 Comparison of the LIBS between glucose solution and pure water

(a): LIBS of glucose solution; (b): LIBS of pure water

葡萄糖的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,根据采集到的全谱图,查原子光谱标准与技术数据库^[10],知各峰值对应的元素分别为 C (247.86 nm), H (656.3 nm), O (777.19, 777.42, 777.54 nm), N (742.36, 744.23, 746.83 nm),如图 2(a)所示。为了确定葡萄糖溶液等离子体发射的特征谱线,在相同的设置情况下,我们利用蒸馏水做了一组对比实验,其结果如图 2(b)所示。比较图 2(a)和(b),不难发现其差异在于 247.86 nm 处是否观察到线状谱线,由此判断 C: 247.86 nm 是葡萄糖等离子体的谱线。为了更有说服力,我们还用 LIBS 技术探测了氯化钾溶液的全谱图,其结果表明氯化钾溶液在 247.86 nm 处也没有线状谱产生。因此, C: 247.86 nm 确实是葡萄糖等离子体的谱线,故我们可选它作为葡萄糖的特征谱线。在图 2(a)和(b)中都发现了 N 元素的原子谱线,分析认为:激光经过透镜聚焦后,在焦点处击穿葡萄糖溶液时也

击穿了空气。由于样品池不是封闭的,即使是封闭的如果没有抽真空,在液体与空气交界面,只要激光能量足够强,就会有空气被击穿的现象发生。在目前的实验条件下,这是不可避免的,但是它对我们分析葡萄糖溶液没有太大的影响,故可以在分析时不予考虑。

2.2 葡萄糖溶液的 LIBS 信号强度与浓度的关系

为了研究 LIBS 的信号与葡萄糖浓度的关系,将 ICCD 统一设置为:延时 $0.8 \mu\text{s}$,门宽 $2.0 \mu\text{s}$,累加 20 次。我们分别采集了浓度为 3%、6%、9% 葡萄糖溶液的全谱图(见图 3),并用 Origin 合成一副图,在 247~249 nm 这个波段上的部分谱线图如 3(a)所示。从图中可清楚地知道,随着葡萄糖溶液浓度增大,全谱图的谱线强度随之增强,特征谱线 247.86 nm 的强度随浓度变化且明显成非线性的增加,可能呈指数趋势增加。为了证实对图 3(a)的猜测,取 247.86 nm 处三种浓度对应的强度值,对它们以 e 为底取对数,并且用直线连接这三点对数值,结果表明这三点近似在一条直线上,如图 3(b)所示。由此可判断浓度为 3%、6%、9% 时,特征谱线的强度近似呈指数趋势增加。葡萄糖溶液的 LIBS 信号强度与浓度之间的具体规律我们将在今后通过理论和实验两方面来做进一步的研究。

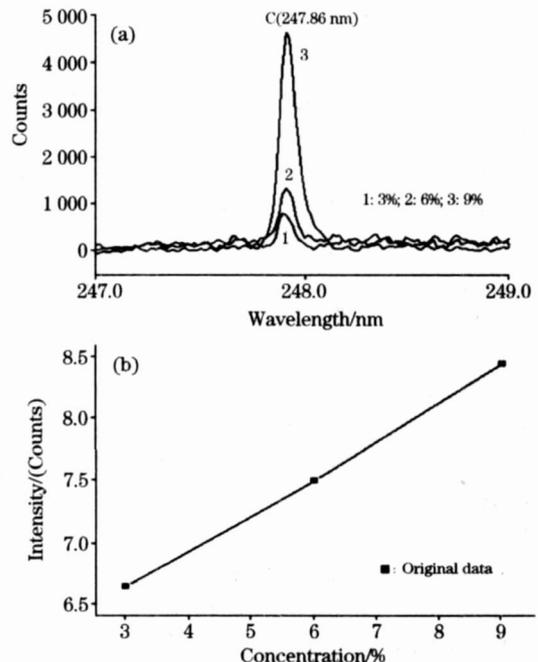


Fig 3 Relation between concentration and intensity (a) partial LIBS of three kinds of glucose solution (b) relation between concentration and the logarithm of intensity

1: 3%; 2: 6%; 3: 9%; ■: Original data

2.3 葡萄糖溶液的 LIBS 信号强度与延时时间的关系

近几年来,国内外许多学者对激光脉冲与 ICCD 之间的延时时间与等离子体信号的关系进行了深入的研究,目前已有多篇文献对研究成果做了报道^[11, 12]。采集全谱图,选取延时时间的标准是每种元素的 LIBS 信号强度都尽量达到最大。但是由于每种元素的激发过程不一样,产生的时间不一

样, 信号强度达到最大值的时间也不一样。采全谱时每种元素的等离子体信号强度不可能都达到最大, 只能是相对的, 由此可见, 延时时间的选取至关重要。因此有必要对物质的特征谱线来作具体的时间演化分析。本文对 C: 247.86 nm 这条谱线的时间演化做了详细的研究。

在门宽 $0.1 \mu\text{s}$, 累加 20 次的情况下, 延时时间从零开始, 每隔 $0.1 \mu\text{s}$ 采集一次, 直到延时时间为 $1.0 \mu\text{s}$ 。改变浓度(3%, 6%, 9%) 重复实验, 用 Origin 处理采集到的数据, 得到每种浓度下 C: 247.86 nm 的 LIBS 信号强度随延时变化的曲线, 如图 4 所示。

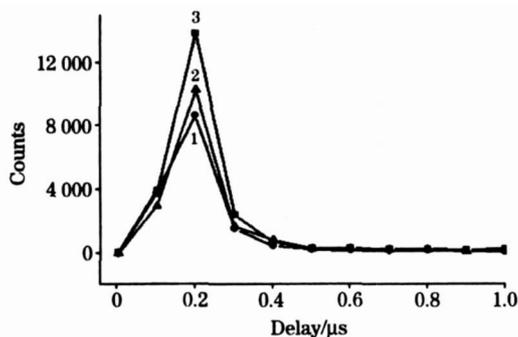


Fig 4 Development curves of three kinds of glucose solution at $\lambda = 247.86 \text{ nm}$ with $0.1 \mu\text{s}$ gate width
1: 3%; 2: 6%; 3: 9%

选取浓度为 9% 时 C: 247.86 nm 的时间演化曲线来分析, 由图 4 可知 C: 247.86 nm 这条特征谱线强度随延时时间的增加先增强后减弱。这与等离子体信号的产生湮灭过程一致。延时为零时, 由于激光触发 ICCD 需要时间, 且 ICCD 有固定的延时, 故采集不到等离子体信号, 强度约为零。随着延时时间的增加, 谱线强度逐渐增强, 当延时时间为 $0.2 \mu\text{s}$ 时, 强度值达到最大。随着延时时间的继续增加, 强度开始减弱, 到延时时间为 $0.5 \mu\text{s}$ 时, 谱线强度接近噪声信号的值, 认为此时等离子体信号已经衰减完毕。在延时为

$0.1 \mu\text{s}$, 其他设置不变的情况下, 由于没有把门宽取的更小采集光谱图, 因此无法精确判断上升时间, 其值最大为 100 ns , 衰减时间约为 300 ns 。

在不同浓度下, 247.86 nm 这条特征谱线的强度随延时时间的变化趋势大体一致, 都是先增强, 在同一延时时间达到最大, 然后再减弱。并且在延时时间相同的情况下, 谱线强度也是随浓度增大而增强。不同浓度的葡萄糖溶液 247.86 nm 这条特征谱线强度同时出现最大值, 衰减截止时间略有不同, 但是差别不大。实验结果表明, 葡萄糖溶液的 LIBS 信号的时间演化过程与葡萄糖溶液的浓度无关, 其特征谱线的衰减时间一定, 约为 300 ns , 这一结论与激光击穿大气气体等离子体光谱的时间演化特性^[13-15]是不同的。为了更有说服力, 我们在其它设置不变的情况下, 只改变门宽($0.1, 0.3, 1.0 \mu\text{s}$), 重复了上述实验, 也可以得到类似的结论。因此, 我们有理由相信, 247.86 nm 这条特征谱线的衰减过程与葡萄糖的浓度无关。

3 结 论

本文采用 LIBS 技术对葡萄糖溶液做了实验研究, 从特征谱线的选取, 浓度对特征谱线 LIBS 信号强度的影响, 以及浓度对衰减时间的影响等三个方面做了深入分析, 得出了三点结论: (1) 选取 C: 247.86 nm 这条谱线作为分析葡萄糖溶液的特征谱线最合适; (2) 特征谱线的强度随浓度的增大而增强; (3) 特征谱线的衰减时间不受溶液浓度影响。我们目前的工作为用 LIBS 方法检测人体体液中的葡萄糖浓度这一新方法的研究提供了实验依据, 我们正在用 LIBS 方法检测血液、尿液、及汗液中葡萄糖的浓度, 并尝试开展检测唾液中的淀粉酶含量(血糖浓度与唾液中所含的淀粉酶成正比)的工作, 以期找出最方便检测血糖浓度的载体, 实现无创检测血糖浓度, 为全面利用 LIBS 检测技术在生命科学领域的应用开辟新的思路。

参 考 文 献

- [1] Fantoni R, Barbini R, Colao F, et al. 1th EGAS Conf on Atomic Spectroscopy. Marseille: European Physical Society, 1999. 352.
- [2] Arca G, Ciucci A, Palleschi, V et al. Applied Spectroscopy, 1997, 51: 1102.
- [3] Dudragan L, Adam P, Mouroux J. Applied Spectroscopy, 1998, 52: 1321.
- [4] Otttesen D K, Wangj C F, Radziemskil J. Applied Spectroscopy, 1989, 43: 967.
- [5] SUN Q, TRAN M, SMITH B W, et al. Analytical Chem, 2000, 413: 187.
- [6] SUN Q, TRAN M, SMITH B W, et al. Talanta, 2000, 52: 293.
- [7] Demetrios anglos, Stelios couris, Costas fotakis. Applied Spectroscopy, 1997, 51(7).
- [8] Markolf H Niemz(Editor, German). Laser Tissue Interactions Foundation and Application(激光与生物组织的相互作用—原理与应用). Translated by ZHANG Zhenxi(张镇西译). Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press(西安: 西安交通大学出版社), 1999. 80.
- [9] AL-Jeffery M O, Telle H. Proc. SPIE, 2002, 4613: 152.
- [10] NIST electronic database, at <http://physics.nist.gov//physRefData>.
- [11] Castle B, Talabardn K, Smith B W, et al. Applied Spectroscopy, 1998, 52: 649.
- [12] Sille B, Cremers D A, Roger S M. Spectrochim. Acta B, 2005, 60: 479.
- [13] LIN Zhao-xiang, WU Jir-quan, GONG Shur-sheng(林兆祥, 吴金泉, 龚顺生). Acta Physica Sinica(物理学报), 2006, 55(11): 5892.
- [14] LIN Zhao-xiang, WU Jir-quan(林兆祥, 吴金泉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 994.
- [15] LIN Zhao-xiang, LI Xia-yin, GONG Shur-sheng, et al(林兆祥, 李小银, 龚顺生, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 421.

Experimental Study on Glucose Solution by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

ZHANG Werr yan, LIN Zhao xiang*, SONG Shir yan, CHEN Ya guang, LIU Xiang ming

College of Electrics and Information Engineering, South Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

Abstract The glucose solution was broken down by focusing the 1.064 μm beam of a Nd: YAG laser, and the plasma was produced. The spectral signals were detected by an experimental setup including spectrograph and ICCD. The spectral line at 247.86 nm was identified as the characteristic of glucose by contrasting the spectra of glucose solution and pure water. Comparing the spectral intensities of three kinds of glucose solution with different concentrations (3%, 6% and 9%), the experimental result showed that the bigger the concentration, the stronger the spectral intensity, and the characteristic spectral intensities with the three concentrations present the trend of logarithm increase. At the same concentration, the time evolution curve of the characteristic spectra was obtained by changing the delay time of ICCD. It is concluded that the intensity of the characteristic spectra first increases and then decreases with the delay time. With the glucose solution concentration altering, the decay time of the characteristic spectra is nearly fixed, meaning that the decay time is independent of the concentration. The decay time of the characteristic spectra is about 300 ns. Furthermore, it was found that the characteristic spectral intensities of glucose solution with different concentrations reach the maximum at the same delay time.

Keywords Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); Glucose solution; Characteristic spectra; Time evolution

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)

* Corresponding author