

基于常规组合光谱仪下的 LIBS 快速铅检测研究

姜琛昱^{1,3}, 张贵忠^{1,2}, 傅 饶¹, 陆茵菲¹, 汪 森¹, 姚建铨^{1,2}

1. 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072
2. 光电信息技术科学教育部重点实验室(天津大学), 天津 300072
3. 中国科学院苏州生物医学工程技术研究所(筹), 江苏 苏州 215163

摘 要 激光诱导击穿光谱技术(LIBS)是一种实时在线的无损检测技术,可以满足工农业生产以及生物医学领域检测仪器高速化和自动化的要求。采用波长为 1 064 nm 的调 Q 脉冲为激发光源,常规组合光谱仪中的 CCD 为探测器,以纯铅、玻璃、焊锡等为样品,在建立的 LIBS 实验装置上对样品的铅含量进行定性定量检测。通过对不同铅含量样品的检测,初步确定了在自行搭建的全国产化系统下,铅的检测极限为 0.0074%,定量检测误差多在 4%左右,2~3 min 即可完成定性定量分析。实验结果表明,采用光栅光谱仪和非增强型 CCD 完全可以实现 LIBS 的快速铅检测,其检测极限和检测精度基本达到了商用标准,并大大降低了实验装置成本,对 LIBS 在国内同行的相关实用化研究具有一定的借鉴作用。

关键词 激光诱导击穿光谱; 铅; 快速检测; 常规光谱仪; CCD

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)06-1652-05

引 言

铅(Pb)是日常生活中常见的重金属元素,在生产和生活中有着广泛的应用,但是其毒性巨大,对人体的健康存在着严重威胁,因此有效地控制工农业生产中的铅含量具有非常重要的意义。

LIBS 是 laser induced breakdown spectroscopy 的简写,即激光诱导击穿光谱技术。它利用高功率脉冲激光聚焦到待测样品表面激发出等离子体,通过直接观察等离子体中的原子或离子光谱来实现对样品中元素的分析。与目前常见的铅检测手段(X-ray, AAS 和 ICP-AES)相比,其突出的优势在于分析时间短,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、无接触和在线检测^[1,2],是一种非常具有发展前景的元素分析技术。

近几年来,随着激光技术的发展,国内外对 LIBS 技术也越来越重视。但国内的很多研究机构在实验手段上存在共性:使用光电倍增管(PMT)进行时间分辨探测,其优点是光谱分辨率高,可以避免不同谱线之间的干扰,但是波长步进扫描导致分析速度慢的缺点,决定了 PMT 只适用于基础研

究。有的研究组采用光学多通道分析仪(OMA)或像增强型 CCD(ICCD)对光谱进行探测^[3-5],同时配有同步触发开关以保证等离子体的信噪比提高。但是两者造价昂贵,实验装置总体成本较高,不利于 LIBS 技术的推广。本研究组采用了基于 CCD 探测的组合光栅光谱仪(国产的 WDG-8 型),利用 LIBS 技术对多种样品的 Pb 元素进行了快速定性定量检测。实验结果表明:整个国产化装置不但大大降低了成本,而且整个定性定量检测过程至多只需 3 min,检测极限满足国内的部分环境标准,初步具备实时在线分析的功能,有利于 LIBS 技术的推广和完善。

1 实 验

等离子体光谱的特征,是在连续本底上迭加一系列分立谱线,而分立谱就是原子的特征谱线。采用 OMA 和 ICCD 进行光谱探测,其目的就是为了在一定延时下实现快速曝光,进而有效地抑制强连续背景谱使得信噪比大大提高。但是,并不是所有样品在等离子体形成初期都会辐射出强连续谱;还有的样品即使有连续背景,也不会影响检测精度和检测极限:CCD 在工作时是存在噪声的,如果不进行冷却(液

收稿日期: 2009-08-02, 修订日期: 2009-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(40674100), 国家重点基础研究发展(973 计划)项目(2007CB310403), 天津市科委基金项目(07JCYBJ006100)和苏州医工所青年引导基金项目(092601L090)资助

作者简介: 姜琛昱, 1983 年生, 天津大学精密仪器与光电子工程学院硕士研究生 e-mail: jcy262626@tju.edu.cn

氮或液氩),很多情况下其工作噪声强度要高过连续背景辐射强度,从而导致连续辐射淹没在 CCD 噪声中。正是基于上述考虑,本文直接采用了 CCD 作为光电探测器件,并省略了同步触发装置,具体实验装置如图 1 所示。

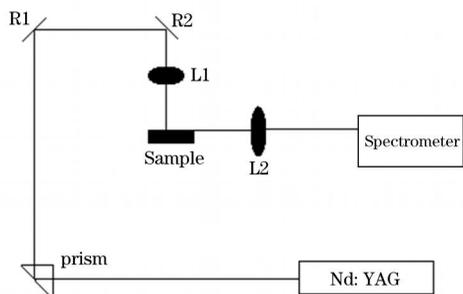


Fig 1 Experimental setup of laser-induced breakdown spectroscopy

由本研究室自主研制的 Nd:YAG 激光器激发出波长 1 064 nm 的基频调 Q 脉冲,经反射和透镜 L1 聚焦在样品上,从而产生激光诱导等离子体。实验中的激光能量为 95 mJ,脉宽为 12 ns,脉冲重复频率为 5 Hz。样品放置在一个二维平移台上,实验过程中样品作二维平移,以避免激光长时间作用于一点而将样品深度烧灼形成孔洞,影响光谱探测。等离子体的发射光经透镜 L2 汇聚在组合式光栅光谱仪(天津港东,WDG8 型)的入射狭缝处,光谱仪的衍射光栅采用 $1\ 200\ \text{mm}^{-1}$ 全息光栅。等离子体发射光经 CCD 探测后,通过计算机上进行数据分析。计算机配有 WDG8 型组合光谱仪的实时采集软件,可以实现对数据的实时采集和处理。所有实验均在一个大气压的条件下进行。

普通 CCD 是一个积分器件,因此在 LIBS 系统中采集的光谱数据是一段时间内的积分综合效应。实验中所使用的 CCD 探测器的积分时间为 53 ms,这已经远远大于激光等离子体的持续时间(十几个 μs)和实验中激光脉冲的时间,因此,采用常规 CCD 探测器采集到的光谱表征了激光等离子体的综合性质,即所有的光谱都是由连续光谱本底和迭加上面的元素特征谱线组成的^[5],在实验中,将 CCD 始终置于采集状态,这样只要有等离子体光谱进入狭缝,就可以通过计算机实时观察到 CCD 采集到的发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 Pb 的定性检测

本文研究 LIBS 下的铅检测样品有:纯铅、铅玻璃、焊锡以及自制的含铅样品,其中自制样品是将不含铅的环氧树脂与铅粉,按照预先计算好的比例进行均匀混合,待其固化后取下即可得到所需质量分数的样品。所有样品的含铅量从 0.0074% 到 99.99% 不等。实验中,以 405.78 nm 为分析线,所得光谱如图 2 所示。需要说明的是,所有光谱都是多次测量后的平均结果,以确保光谱信号的重复性与定性定量分析的准确性。

图 2 的所有谱线,都是 CCD 直接探测到的光谱,没有经

过背景噪声处理。可以看到,除了含铅量 0.0074% 的玻璃样品和含铅量 0.5% 的自制样品的分析线不够明显外,其他样品的分析线都可以明显看到。但并不是说,在这种情况下分析线的“淹没”就无法让对含铅量 0.0074% 的玻璃样品实现铅的定性检测。图 3 是扣除了 CCD 工作背景噪声后的光谱。

相比图 2(e) 和 (h) 而言,图 3(a) 和 (b) 的 405.78 nm 的分析线有了一定的改观。因此在定性检测中,采用扣除 CCD 噪声的方法处理数据更有利于定性检测分析。

如前文所述,尽管采用普通 CCD 探测到的光谱没有将连续本底滤除,还是可以通过光谱发现,405.78 nm 这条分析线的强度随着含铅量的降低而降低。这充分说明了谱线的相对强弱反映了样品中铅含量的高低,目前装置的定性检测最低可以到 0.0074%。而对于任何一个样品,从处理表面到最后探测光谱扣除背景所花的时间不超过 1 min,因此,整套实验装置完全可以实现对铅的快速定性检测。

2.2 定量分析

根据 LIBS 得到的 Pb 元素的分析线强度,就可以实现对 Pb 进行定量检测。光谱的强度计算方法通常有两种:一种是以特征谱线的峰值强度为准进行计算;另一种是以特征谱线的积分强度进行计算。根据国内外相关文献报道:采用谱线积分强度拟合定量曲线所得到的标准差更小,考虑到定量曲线的准确度和理论检测极限的预估,采用了积分强度作为定量分析依据。

图 4 为根据谱线的积分强度与 Pb 质量分数拟合的关系曲线,可以看出,该曲线基本符合线性关系。整个定量分析从数据提取到计算完成只需不到 2 min。如果可以再配合完整的原子光谱数据库和计算程序编写,定量分析的时间还会进一步缩短。

尽管从图 4 中直观上看,定量分析误差不是很明显,但实际上,定量分析最大误差为 6.9%,最低为 3.2%。因此只能说,整个装置初步具备了完成实时在线铅检测的能力,如果需要进一步提高定量分析精度,还有待进行进一步研究。

2.3 检测极限

理论上元素的检测极限定义如(1)式所示^[6,7]

$$LOD = K \cdot \frac{\sigma_B}{S} \quad (1)$$

其中, σ_B 为背景的标准偏差, S 为系统灵敏度,也就是图 4 中对应的直线斜率。当 $K=3$ 时,置信度为 99.6%,因此也有文献直接将 $LOD = \frac{3\sigma_B}{S}$ 作为检测极限的定义式。

可以看到,整个装置铅的理论检测极限为 0.0063%,但在实验中,认为 0.0074% 为铅含量的检测极限,比理论值略高,已经可以达到部分国家环境标准的检测标准。如果想进一步降低检测极限,就需要提高光谱仪的分辨本身的分辨能力。

从整个实验装置的铅检测结果来看,本文自行搭建的 LIBS 快速铅检测系统对 LIBS 的实用化有着一定的借鉴作用。首先,许多文献显示^[1,8],通常国内所做的激光诱导等离子体,偏重于基础性研究,大都采用通过步进电机扫描和 PMT 探测获取元素的特征谱线,无法达到实时在线检测要

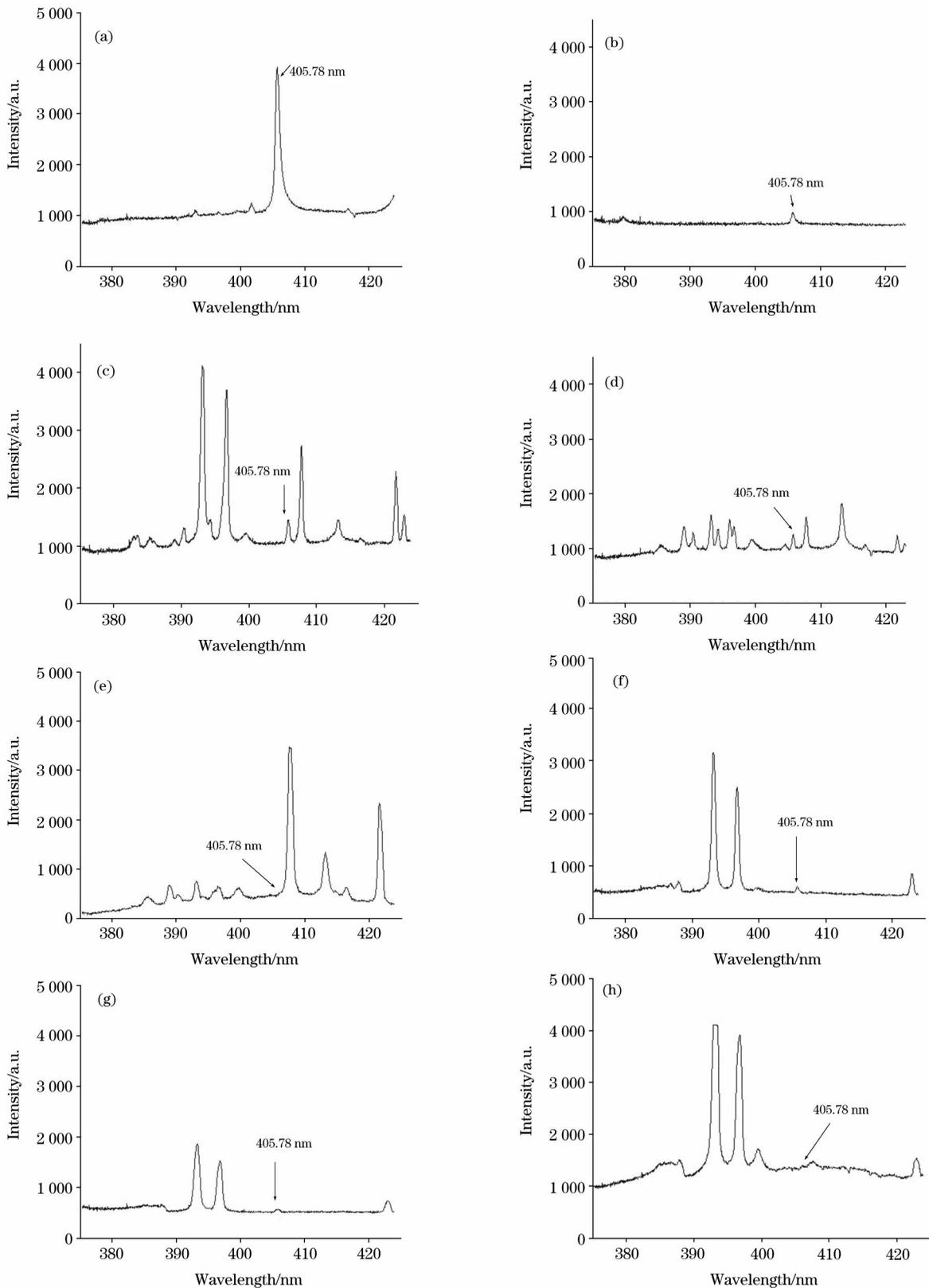


Fig 2 The emission spectra of different samples

(a) : Pure lead; (b) : Soldering tin; (c) : Glass of 21.4 % lead content; (d) : Glass of 3.2 % lead content;

(e) : Glass of 0.0074 % lead content; (f) Self-made samples of 1.8 % lead content;

(g) : Self-made samples of 1 % lead content; (h) : Self-made samples of 0.5 % lead content

求。本文利用组合式光栅光谱仪实现了铅检测,对 LIBS 实现快速探测的实用化有着一定的促进作用;其次,本实验装置实现了全国产化,并且选用了 WDG-8 光谱仪的 CCD 作为

探测器得到了不错的实验结果,初步实现了实时快速检测。与国内外许多 LIBS 实验采用的 OMA 和 ICCD 作为探测器件相比^[5-7],其整体成本大大降低,这对 LIBS 探测技术在国内研究领域和应用领域的推广具有一定的借鉴意义。

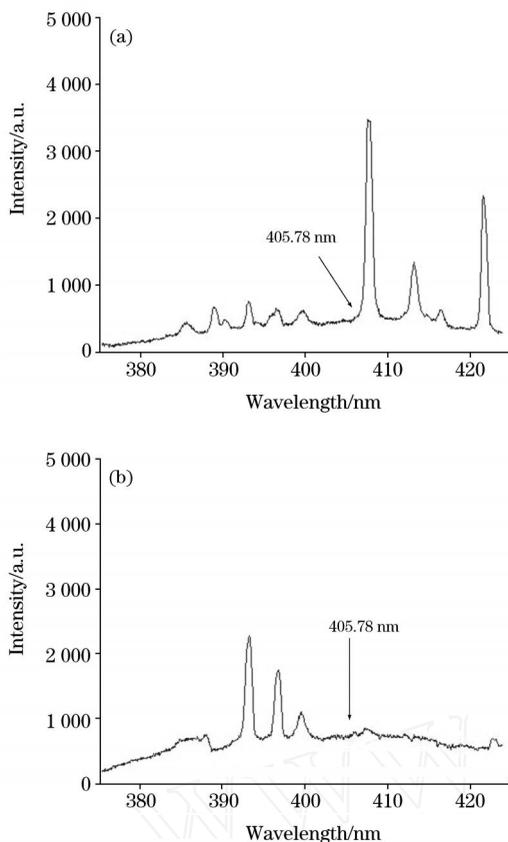


Fig 3 The emission spectra with background wiped off

- (a) : Glass of 0.074 % lead content ;
 (b) : Self-made samples of 0.5 % lead content

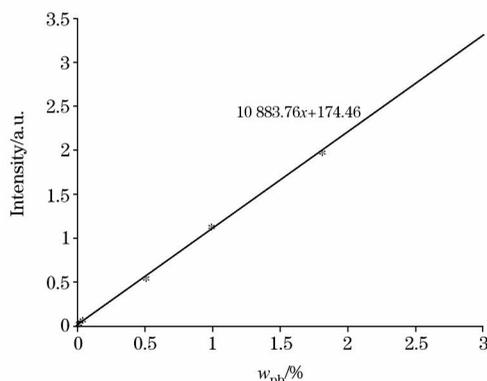


Fig 4 Plot of intensity of 405.78 nm versus lead mass fraction in samples

3 结 论

本文利用自行搭建的全国产化 LIBS 实验系统,完成了对玻璃、焊锡等样品的快速铅检测,完成定性定量分析只需 2~3 min。整个系统成本较低,稳定性较好,初步具备了实时在线分析功能,对 LIBS 的实用化进程有一定的促进作用。下一步工作将集中在提高定量分析精度和降低检测极限这两个方面,并可以编写分析程序将定量分析时间进一步缩短;也可以将 LIBS 技术拓展应用到生物医学领域^[8-10],如用于检测血液中的铅含量等。相信 LIBS 技术在未来必将有更为广阔的应用。

参 考 文 献

- [1] Kumar A, Yueh F U, Singh J P, et al. Appl. Opt., 2004, 43(28) : 5399.
- [2] Matth leub, Laurent G, Jin Y, et al. Applied Physics Letters, 2006, 88(6) : 06 3901(123).
- [3] Carmona N, Oujja M, Gaspard S, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2007, 62 : 94.
- [4] Jorge E, Carranza A, Emily Gibb, et al. Applied Optics, 2003, 42(30) : 6016.
- [5] Knight Andrew K, Seherbarth Nancy L, Cremers David A, et al. Applied Spectroscopy, 2000, 54(3) : 331.
- [6] HAN Jing-hua, FENG Guo-ying, YANG Li-ming, et al (韩敬华, 冯国英, 杨李茗, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2009, 29(4) : 869.
- [7] Gabalin L M, Romero D, Garcia C C, et al. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, 372(2) : 252.
- [8] Zhao Y, Zhang N, Yang J, et al. Applied Physics Letters, 2006, 88(24) : 1102.
- [9] Matth leub, Laurent G, Jin Y, et al. Journal of Applied Physics, 2006, 99(8) : 084701.
- [10] Dixon P B, Hahn D W. Analytical Chemistry, 2005, 77(2) : 631.

Investigation on Rapid Detection of Lead by LIBS Based on Common Spectrograph

JIANG Chen-yu^{1,3}, ZHANG Gui-zhong^{1,2}, FU Rao¹, LU Yin-fei¹, WANG Miao¹, YAO Jian-quan^{1,2}

1. College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. Key Laboratory of Optoelectronics Information and Technical Science Ministry of Education (Tianjin University), Tianjin 300072, China

3. Suzhou Institute of Biomedical Engineering and Technology, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215163, China

Abstract In the present paper, the lead concentrations of samples including glass, soldering tin and so on were determined by LIBS based on a Nd:YAG Q-switched pulse laser with wavelength 1 064 nm as an exciting source and CCD in common spectrograph as the detector. The pulse energy on the surface of samples is about 95 mJ and the pulse width is 12 ns. By the detection of different samples, the detection limit of lead in samples was found to be 0.007 4% and the maximum relative standard deviation of quantitative analysis was about 4.0% based on the LIBS system of the instruments all made in China. The quantitative analysis can be done in two or three minutes and will spend one minute finishing the process by software in the future. The results suggest that the accuracy of determination of lead meets the challenge of quantitative analysis and the CCD can displace the very expensive ICCD as detector. The feasibility and low cost of the method, which uses common spectrometer and CCD to realize the LIBS detection, is proved by the result and our investigation will be beneficial to the LIBS application.

Keywords LIBS; Lead; Rapid detection; Common spectrograph; CCD

(Received Aug. 2, 2009; accepted Nov. 6, 2009)