

· 光电测量与检测 ·

基于静电辅助 LIBS 技术的液体中重金属元素检测

朱洪波^{1,2}, 张亚维¹, 林星辰^{1,3}, 韩金樑², 王彪¹¹中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033;²中国科学院大学材料科学与光电研究中心, 北京 100049;³哈尔滨工程大学理学院, 哈尔滨 150001

摘要: 利用静电辅助结合激光诱导击穿光谱技术对 CuSO₄ 溶液中的 Cu 元素浓度进行实验测量, 选择 Cu I 324.75 nm 作为分析光谱线, 研究了静电辅助单元的静电场电压和电极平板间距两个参数对光谱强度的影响, 并与传统 LIBS 技术进行了对比研究。实验结果表明, 静电辅助 LIBS 技术得到的光谱强度比传统 LIBS 高 1.56 倍, 检测限高 1.68 倍。实验结果证实了静电辅助 LIBS 技术在液体中重金属元素检测领域可有效提高检测灵敏度和检测精度, 在环境水污染领域具有重要的应用价值。

关键词: LIBS; 静电辅助; 液体; Cu 元素**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **doi:** 10.14016/j.cnki.jgzz.2020.12.006

Detection of heavy metal element in the liquid by LIBS with electrostatic filed

ZHU Hongbo^{1,2}, ZHANG Yawei¹, LIN Xingchen^{1,3}, HAN Jinliang², WANG Biao¹¹Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;²Center of Material Science and Optoelectronics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;³Science College, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

Abstract: Cu element in the CuSO₄ solution is detected by Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with electrostatic filed. The studies are focused on the effect of parameters of electrostatic field—voltage and plate distance on spectral intensity, choosing Cu I 324.75 nm as the analysis spectral line. We compare limits of detection of Cu using conventional LIBS and LIBS with electrostatic field. The results demonstrate that the spectral intensity using LIBS with electrostatic field is 1.56 times better than that of the conventional LIBS, and LoD is 1.68 times higher. LIBS with electrostatic field has been verified to be useful to improve detection accuracy, which embodies application value in detecting polluted water in the open air.

Key words: LIBS; electrostatic field; liquid jet; Cu element

1 引言

激光诱导击穿光谱技术(Laser Induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种利用原子分析光谱定性定量分析固体、液体和气体中元素浓度的技术^[1-4],它具有原位在线、远程分析、无接触和多元素同时分析等优点,广泛应用于环境检测、地质矿业、化学成分分

析、冶金分析等领域^[5-7]。D. C. Zhang 等人^[8]利用 LIBS 技术定量分析了 Na₂CrO₄ 溶液中 Cr 和 Na 元素,得到的检测限值分别为 28.9 mg/L 和 1.0 mg/L。A. Ruas 等人^[9]通过 LIBS 技术采用超薄液体射流的方式研究测量了水溶液中的锆元素,得到检测限为 4 mg/L。Xinyan Yang 等人^[10]采用 LIBS 技术检测了液体表面和液体内部两种位置的痕量元素 Cr,液体表面和内部得到的检测限分别为 2.764 μg/ml 和 86.869 μg/ml。但是,相比于其他光谱分析方法^[11-14],LIBS 技术尚有检测灵敏度低和检测限(Limit of Detection, LoD)较高的缺陷。为了解决这些问题,研究人员已提出了优化 LIBS 技术的方案,如双脉冲法^[15-16],然而,双脉冲技术需要两个激光源,并且严格要求两束激光的几何位

收稿日期: 2020-07-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(No. 2016YFB0401802)

作者简介: 朱洪波(1984-),男,博士,副研究员,主要从事大功率半导体激光器研制方面研究。

通讯作者: 王彪(1981-),男,博士,副研究员,主要从事嵌入式系统软硬件方面研究。E-mail: wb5996@163.com

<http://www.laserjournal.cn>

置共线或正交,实验成本高,操作复杂。另外一种提高光谱信号强度的方法是激光烧蚀快脉冲放电等离子体光谱技术^[17],该方案是利用两个棒状电极结合激光烧蚀产生放电火花,以提高原子和离子发射强度,但是,这种放电火花与等离子体碰撞时会产生很强的冲击力,这将导致液体飞溅,不利于光谱检测。因此,亟待寻找一种能有效提高检测精度的测量方法。

本文在传统 LIBS 技术的基础上增加了静电辅助单元,采用液体射流的方式定量分析了 CuSO₄ 溶液中的 Cu 元素浓度,优化了静电辅助单元的静电场电压和电极板间距两个参数,并与传统 LIBS 技术进行了对比分析,有效提高了 LIBS 的检测精度,进而扩展了 LIBS 技术的应用范畴。

2 实验装置

静电辅助 LIBS 技术的实验装置图如图 1 所示,利用 Nd: YAG 激光器(Continuum Power8000) 作为激光源,激光波长为 1064 nm,脉冲宽度为 10 ns,重复频率为 10 Hz,激光衰减单元包括一个半波片和一个格兰棱镜,用以调节激光能量。激光束通过一个聚焦镜 1(Lens1 , $f = 200$ mm) 聚焦到液体射流表面,等离子体发射光强通过聚焦镜 2(Lens2 , $f = 75$ mm) 耦合进与光谱仪(Avantes-USB2) 相连的光纤中,在以上传统 LIBS 实验装置的基础上,液体射流两侧安装了一个附加电路,以产生静电场。两个放电平行电极尺寸为 $50 \times 50 \times 3$ mm³,两个电极平板的边缘被磨平,以避免点放电。

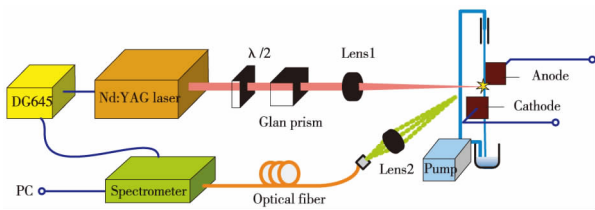


图 1 静电辅助 LIBS 技术的实验装置图

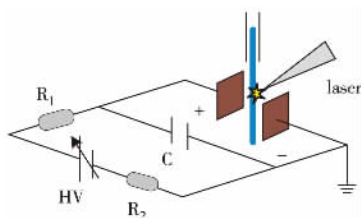


图 2 静电辅助单元的电路图

图 2 展示了两个电极平板之间产生均匀静电场的电路,高压电源(DW-P303-1ACF0,天津东文) 并连了一个充电电容(1 000 pf),阳极板连接限流电阻(30 MΩ),阴极板连接保护电阻(1 MΩ) 同时接地。

在液体射流系统中,设有一个流速为 65 ml/min 的蠕动泵、一个直径为 1 mm 的喷嘴和一个容量为 500 ml 的烧杯,流动中的液体射流为每个脉冲提供了一个新的表面,光谱仪的门宽设置为 50 ms,光谱记录 20 次取平均值,以提高实验重复率。

3 结果与分析

3.1 光谱分析

在本工作中,两个电极平板之间的电压为 2 kV,板间距为 4.5 cm。激光能量和延迟时间分别为 160 mJ 和 500 ns,实验样品为 Cu 元素浓度为 2 000 mg/L 的 CuSO₄ 溶液。图 3 给出了静电辅助 LIBS 与传统 LIBS 的光谱对比,静电辅助 LIBS 的光谱强度是传统 LIBS 的 1.56 倍,由于静电场影响了自由电子与原子之间的相互作用,因此光谱强度较高。我们研究了静电场相关参数对光谱强度的影响,如图 4 所示,电压在 0 kV 到 2 kV 范围内,光谱强度随电压增加而增加,2 kV 到 12 kV 范围内时光谱强度随之减小,图 4 插图显示了电压 2 kV 下电极平板的板间距对光谱强度的影响,在电压不变的条件下,光谱强度随板间距的减小而减小,电荷量 Q 关于电压 U 和板间距 d 的公式为:

$$Q = \frac{\epsilon S U}{4 \pi k d}, \quad (1)$$

其中, ϵ 是介电常数, S 是电极平板的面积, k 是静电力常数,如果当光谱强度达到峰值时 Q 为特定值,则可以解释为光谱强度与电压成正比,与板间距成反比。

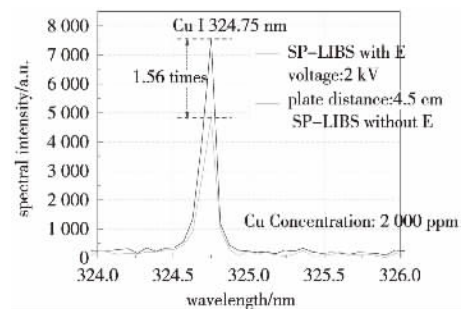


图 3 有无静电场下 LIBS 光谱强度对比图

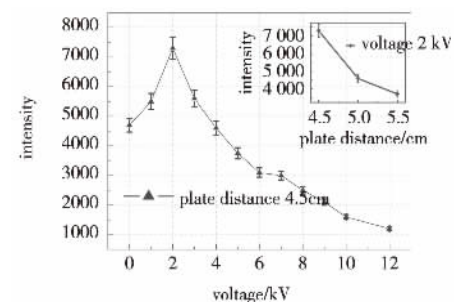


图 4 电压和板间距(插图)与光谱强度的关系图

为进一步理解静电辅助 LIBS 如何提高光谱强度,当板间距为 4.5 cm 时,在不同电压下拟合 Cu I 324.75 nm 的半高全宽 (Full Width Half Max, FWHM),在静电场的存在下,斯托克效应占主导地位,谱线宽度 $\Delta\lambda_{FWHM}$ 与电子密度 N_e 的关系如下:

$$\Delta\lambda_{FWHM} \approx 2 \times 10^{-16} \omega N_e, \quad (2)$$

其中, ω 是碰撞参数,值为 2.2 Å, N_e 与 $\Delta\lambda_{FWHM}$ 成正比。图 5 给出了电极平板板间距 4.5 cm 的条件下,等离子体中的电子密度与电压之间的关系,在 0 kV 到 2 kV 范围内,电子密度随电压的增加而增加,在 2 kV 到 12 kV 范围内电子密度随电压的增加而减小。这便解释了图 4 中光谱强度变化的现象。

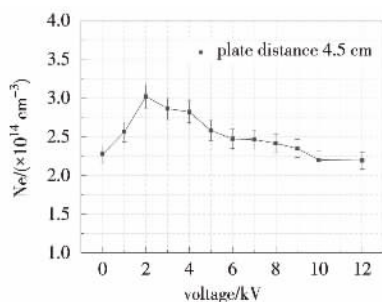


图 5 电压与等离子体中电子密度的关系图

等离子体的激光吸收率取决于电子-离子碰撞的逆韧致辐射,公式 (3) 给出了激光能量 k_{ib} 衰减率与电子密度 N_e 的关系:

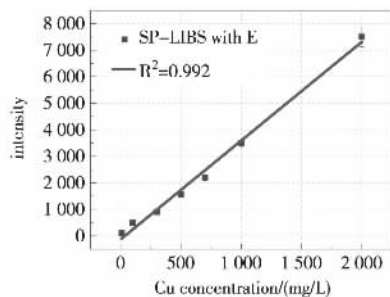
$$k_{ib} \propto \frac{ZN_e^2}{T_e^{3/2} \left(1 - \frac{N_e}{N_c}\right)^{1/2}}, \quad (3)$$

其中, $N_c (10^{21} / \lambda^2 (\mu\text{m}) \text{cm}^{-3})$ 是等离子体的临界密度, T_e 是等离子体温度, z 是原子数。静电场影响了等离子体中粒子的运动和分布,而不是增加了烧蚀率。Rai 等人证实了当烧蚀率增加时等离子体温度会影响光谱强度^[15],所以 T_e 和 Z 在公式 (3) 中是定值,当等离子体电子密度最大时会产生最强的逆韧致辐射,较强的静电场能使等离子体中电子和带电离子的运动速度增加,导致定向迁移和场致发射,电子和离子之间的电密度和非弹性碰撞概率随之增加^[18],这证明了静电场通过粒子碰撞注入等离子体的能量,使光谱信号增强增加。但当电压较高时,阴阳离子的分离速度较快,导致碰撞概率和电密度降低,导致光谱强度降低。

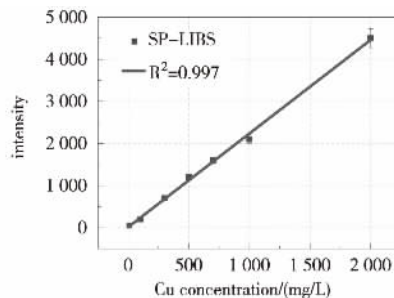
3.2 定量分析

七种 Cu 元素浓度分别为 2 000、1 000、700、500、300、100 和 10 mg/L 的 CuSO_4 溶液作为实验液体样品,在优化条件下(脉冲能量 160 mJ,延迟时间 500 ns,

电压 2 kV,平板距离 4.5 cm) 测量了静电辅助 LIBS 光谱。图 6 为静电辅助 LIBS(a) 和传统 LIBS(b) 的定标曲线。线性拟合系数均大于 0.99,根据检测限 (LoD) 的公式,用静电辅助 LIBS 技术测出的 Cu 元素 LoD 为 2.74 mg/L,比传统 LIBS (4.86 mg/L) 高出 1.68 倍。因此,证实了 LIBS 结合静电场可有效提高检测精度。



(a) 静电辅助 LIBS



(b) 传统 LIBS

图 6 Cu I 324.75 nm 的定标曲线

4 结论

本文提出了一种新的 LIBS 检测方法,在传统 LIBS 技术的基础上增加了静电辅助单元,以提高光谱信号强度。选用 Cu I 324.75 作为分析光谱线,实验结果表明静电辅助 LIBS 技术得到的光谱强度是传统 LIBS 技术的 1.56 倍。研究了静电辅助单元的电压和板间距对光谱强度和等离子体中电子浓度的影响,等离子体中粒子的动能、电子-离子碰撞概率和等离子体中的电密度是静电辅助 LIBS 技术提高光谱强度的关键因素。采用静电辅助 LIBS 技术的 LoD (Cu) 比传统 LIBS 高 1.68 倍。静电辅助 LIBS 技术是一种非常具有应用前景的光谱分析技术,可以提高溶液中元素的光谱灵敏度,提高检测精度,从而开辟了 LIBS 技术在污染水检测领域的实用价值。

参考文献

- [1] 任佳,高勋. 飞秒细丝-纳秒激光诱导击穿光谱技术对土壤重金属 Pb 元素检测[J]. 光学精密工程, 2019, 27

- (5): 1069-1074.
- [2] D. Luo, Y. Liu, X. Li, Z. Zhao, S. Wang, Y. Zhang. Quantitative analysis of C, Si, Mn, Ni, Cr and Cu in low-alloy steel under ambient conditions via laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Plasma Science and Technology*, 2018, 20(7): 075504.
- [3] C. Du, C. Yang, M. Zhang. Investigation on the dynamic characteristics of LIBS for heavy metal Mn in liquid matrix [J]. *Optik*, 2019, 180: 602-609.
- [4] 杨文斌, 李斌成, 韩艳玲, 王强. 激光诱导击穿光谱技术定量分析氩气和氮气中的痕量氧元素 [J]. *中国激光*, 2017, 10: 281-287.
- [5] 刘利娜, 秦瑞飞, 张永胜, 孙瑞瑞, 肖宏宇. Fe₃O₄ 纳米粒子的可控制备及其表面改性 [J]. *发光学报*, 2019, 40(4): 425-431.
- [6] 吴伟辉, 杨永强, 毛桂生, 王迪, 宋长辉. 激光选区熔化自由制造异质材料零件 [J]. *光学精密工程*, 2019, 27(3): 217-526.
- [7] 李振, 臧金浩, 姜庆, 杨西贵, 董丙舜, 刘童, 王书礼. 高温高压下多环有机物合成亚微米金刚石 [J]. *发光学报*, 2019, 40(2): 153-158.
- [8] D. C. Zhang, Z. Q. Hu, Y. B. Su, B. Hai, X. L. Zhu, J. F. Zhu, X. Ma. Simple method for liquid analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Optics Express*, 2018, 26: 18794-18802.
- [9] A. Ruas, A. Matsumoto, H. Ohba, K. Akaoka, I. Wakaïda. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to zirconium in aqueous solution [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2017(131): 99-106.
- [10] X. Yang, L. Guo, J. Li, R. Yi, Z. Hao, M. Shen, R. Zhou, K. Li, X. Li, Y. Lu, X. Zeng. Laser-induced breakdown spectroscopy of liquid solutions: a comparative study on the forms of liquid surface and liquid aerosol [J]. *Applied Optics*, 2016(55): 7406-7411.
- [11] 王忠东, 王玉田. 激光-发射荧光矩阵结合二阶校正方法检测湖水中多环芳烃 [J]. *光学精密工程*, 2019, 27(10): 2089-2096.
- [12] 王彩霞, 何智武. 高光谱技术结合特征波长筛选的牛肉品种多波段识别 [J]. *发光学报*, 2019, 40(4): 520-527.
- [13] 贾良权, 祁亨年, 胡文斌, 赵光武, 阚瑞峰. 种子呼吸 CO₂ 浓度检测系统 [J]. *光学精密工程*, 2019, 29(6): 1397-1404.
- [14] 李冠稳, 高小红, 肖能文, 肖云飞. 基于 sCARS-RF 算法的高光谱估算土壤有机质含量 [J]. *发光学报*, 2019, 40(8): 1030-1039.
- [15] D. Cermers, L. Radziemski, T. Loree. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1984, 38: 721-729.
- [16] A. Giacomo, M. Aglio, F. Colao, R. Fantoni, V. Latic. Double-pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 247: 157-162.
- [17] W. Zhou, K. Li, Q. Shen, Q. Chen, J. Long. Optical emission enhancement using laser ablation combined with fast pulse discharge [J]. *Optics Express*, 2010, 18: 2573-2578.
- [18] X. Simin, C. Guanying, S. Maogen, Z. Zhengrong, S. Beizhi. An experimental investigation on the properties of laser-induced Al plasma under additional electric field [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2006, 13(1): 39-44.