

激光诱导击穿光谱技术及应用研究进展

侯冠宇¹, 王平^{1*}, 佟存柱²

(1. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037;

2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要:激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种基于原子发射光谱学的元素定性、定量检测手段。本文介绍了LIBS技术的原理、应用方式、检测元素种类及检测极限;综述了该项技术在固体、液体、气体组分检测方面的技术发展,以及在环境检测、食品安全、生物医药、材料、军事、太空领域的应用进展。最后,提出了高功率、高稳定的激光光源和准确的定量分析方法是LIBS技术目前所面临的问题和挑战。

关键词:激光诱导击穿光谱;激光产生等离子体;元素分析;检测限

中图分类号:O433.54; O657.319 文献标识码:A doi:10.3788/CO.20130604.0490

Progress in laser-induced breakdown spectroscopy and its applications

HOU Guan-yu¹, WANG Ping^{1*}, TONG Cun-zhu²

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics,
Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding author, E-mail:wp_lh@yahoo.com.cn

Abstract: Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) based on atomic emission spectral technology is a kind of convenient and sensitive approach for the qualitative and quantitative detection of elements. In this paper, the mechanism, detecting element types, detection limit and the recent progress of LIBS technology are reviewed. The progress of LIBS technology in component testing for solid, liquid and gas samples is expounded in detail. The applications of LIBS in the environment test, food security, biological and medicines, material sciences, military and space fields are also presented. Finally, the challenges and problems for the LIBS technology in high power and stable laser sources and accurately quantitative analysis method are discussed.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; laser-induced plasmon, element analysis; detection limit

收稿日期:2013-04-11;修订日期:2013-06-13

基金项目:国家自然科学基金面上项目(No. 31270680, No. 61076064);江苏省“六大高峰人才”资助项目(No. 2011-XCL-018);江苏高校优势学科建设工程资助项目

1 引言

激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy,简称LIBS)技术是利用激光照射被测物体表面产生等离子体^[1-2],通过检测等离子体光谱而获取物质成分和浓度的分析技术。相比于传统的光谱分析方法,如原子吸收光谱分析、电感耦合等离子体-原子发射光谱、电感耦合等离子体-质谱分析,LIBS技术具有快速(数秒钟就可以得出结果)、灵敏(检测限达到 $10^{-6} \sim 10^{-12}$)、多元素、远距离在线同时检测等优点而被广泛关注,是一种极具应用潜力的分析检测技术。这项技术伴随着激光的发展而产生,上个世纪60年代初,F. Brech等人^[3]在会议文摘中首次提出将激光作为原子发射光谱激发源的想法。1963年,Debras-Guedon等人^[4]将LIBS技术应用于光谱表面分析,随后Maker等人^[5]于1964年将LIBS应用于气体分析,同一年,Runge等人^[6]将LIBS技术应用于金属探测,随后LIBS技术开始被各国科学家广泛研究。在80年代初期,LIBS技术开始被应用于有毒有害物质的检测。当时可以同时检测分析10种不同元素,且不仅在表面也可以在液体溶液中进行^[7]。90年代开始,LIBS技术有了很大的进步,并逐步被广泛应用于各个不同的领域中。澳大利亚科学家Grant等人^[8]采用LIBS技术对铁矿石中的微量成分进行了检测限的研究,为野外探矿现场作业提供了新技术支持。进入21世纪,LIBS技术有了突飞猛进的发展,超越了学科界限,在多个学科领域被广泛应用,不仅可以检测固体还可以检测液体和气体物质,并且在工业,环境污染检测,食品卫生安全,文物考古,宝石鉴定,生物医药,司法鉴定等方面都发挥出巨大的应用潜力。例如美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的A. Knight等人^[9]将LIBS应用到对行星的探测中;中国科学院Zhang Shaohua等人^[10]用LIBS对煤油和空气预混合气体在较高压力下的当量比进行了定量测量,以此设计和模拟煤油空气超音速燃烧状态。

LIBS是基于原子的发射光谱学的物质成分与浓度的定性定量分析技术,所以LIBS不需要对样品预处理,适用于各种形态的样品,不涉及复杂的样品制备,几乎适用于所有导体和非导体的元素分析。另外,LIBS技术还可以对样品深度剖面解析探测,如果样品表面有污染物质妨碍探测,LIBS可以利用激光脉冲持续照射样品表面某一点处,深层次地对样品进行探测,这样可以很有效地排除污染物质对检测准确性的干扰。本文将对LIBS技术的原理、应用进展以及所面临的问题和挑战进行详细的总结和回顾。

2 LIBS基本原理

2.1 基本原理

LIBS技术的原理是将高强度的激光脉冲聚焦于样品表面,样品表面因吸收光子的能量而被加热,脉冲不断地打到样品处,汇聚点温度可达 $10^4 \sim 10^7 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[11],其物质瞬间发生融化,热电子变成自由电子,自由电子在激光的不断作用下又与原子发生碰撞,原子再变成电子,就这样形成雪崩效应,最终产生大量的高温等离子体。随后,激光脉冲停止,等离子体温度开始降低,等离子体中处于激发态的原子、单重和多重电离的离子以及自由电子在向下跃迁时产生弛豫现象,部分能量以光的形式辐射出来,这种辐射带有明显的元素特征。因此,通过光谱仪记录和分析辐射的光谱信号即可以对固体、液体和气体样品中的化学元素进行定性和定量分析。

如图1所示,典型的LIBS系统由激光器、样品台(室)、光谱仪和计算机组成。常用激光器有Nd:YAG和Nd:YLF系列固体激光器、准分子激光器、CO₂激光器和深紫外激光器^[12],激光器主要工作在短脉冲下。典型的激光器性能如1064 nm的Nd:YAG激光器,脉冲宽度在10 ns,能够在聚焦的样品表面产生 1 GW/cm^2 的功率密度。如图1,当激光器发射出激光脉冲后,经过聚焦透镜聚焦照射到样品台上的样品上,激光作用于样品产生等离子体,辐射出的特征谱线被光谱仪采集

并传输到计算机上由专业的软件实现数据的保存、光谱的显示,以及元素的定量分析。光谱仪的工作光谱为 170 ~ 1 100 nm, CCD 探测的响应范围能够满足要求,多半的元素发出的谱线都在此范围内。LIBS 能够实现定量分析的原理主要是根据元素的含量与信号强度成比例关系。如图 2 所示,原子光谱和离子光谱的波长与特定的元素一一对应;光谱信号强度与对应元素的含量具有一定的定量关系^[13]。

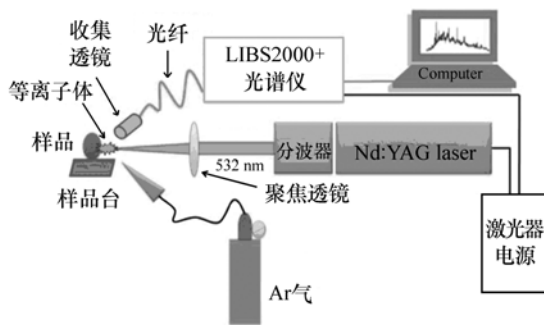


图 1 LIBS 实验装置图^[14]

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS system^[14]

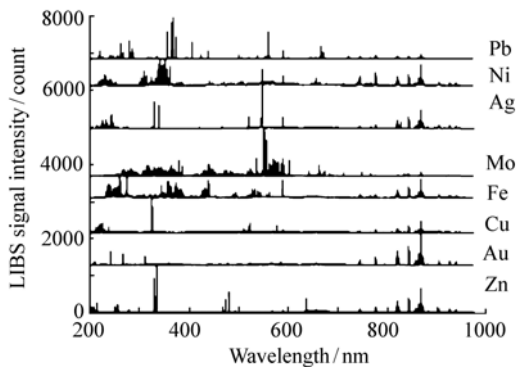


图 2 元素与光谱波长关系^[13]

Fig. 2 Relation between wavelength and elements^[13]

2.2 单脉冲和双脉冲 LIBS 技术

LIBS 在技术应用方式上又分为单脉冲和双脉冲。单脉冲技术只需要对单一等离子体光谱检测分析,其原理是利用单脉冲(单脉冲能量通常在几十到几百 mJ)照射聚焦样品,使样品气化蒸发,通过产生的等离子体发射出来的光谱对物质进行检测分析。单脉冲 LIBS 对样品破坏性小,检测更加迅速灵敏。所以单脉冲 LIBS 更加适合用

于有特殊要求的场合,如文物和法医鉴定等,近些年成为国际上 LIBS 检测技术热点方向。单脉冲 LIBS 面临的最大的问题是谱线强度的可重复性,因为对于单脉冲照射而言,多种因素都可能对实验的结果有影响^[15]。

相比于单脉冲 LIBS,双脉冲 LIBS 技术在元素检出限、检测灵敏度、谱线强度和减少测量结果偏差等方面都有很好提高,研究人员已经开展了对不同分析对象(固态,气体,液态)的应用研究,并通过深入的分析来提高其检测灵敏度和精度。例如 A. Bogaerts 等人对其建模进行了深入的研究^[16], F. Colao 等人对单双 LIBS 在铝样品上的表现进行实验研究^[17]。双脉冲 LIBS 比单脉冲 LIBS 在检出限方面有 1 ~ 2 个数量级的提高,并具有更小的谱线增宽和谱线位移^[17]。双脉冲 LIBS 原理大致是通过激光器先发射一个脉冲于样品表面,使样品被灼烧气化蒸发产生等离子体,在其膨胀冷却后用第二个激光脉冲打到等离子体上对其再度激发,通过探测第二个激光诱导的等离子体辐射谱线来分析检测元素物质。双脉冲一般以共线与正交方式入射到样品表面。双脉冲 LIBS 面临的主问题是其受周围环境和检测元素本身影响而有所变化,例如谱线强度的增加和元素本身性质还有环境变化有关,激光的两个光束位置,脉冲时间间隔等都会影响检测结果和精度。

3 LIBS 检测元素种类及检测极限

LIBS 技术可以检测多达 70 种元素,根据每种元素的特征谱线不同,可以定量地探测出样品中元素含量浓度。目前,针对 LIBS 应用于不同的领域中探测不同元素的浓度和检出限问题,已有大量的实验和文章在不断地更新发表,LIBS 技术对元素的检测已成为人们比较关心的一个热点问题,LIBS 对不同形态中物质元素的检出限已直接影响了它应用的范围和深度。但是 LIBS 技术在不断改进和更新,通过与其他技术的结合并用,LIBS 的精度与广度也在不断提升。因此,本文根据收集的资料整理出来了元素检测限和特征峰,如表 1 所示。

表1 部分元素 LIBS 谱特征峰和检测极限

Tab.1 Characteristic wavelengths and detection limits using LIBS for different elements

元素	样品	典型特征峰/nm	检测极限	参考文献
Li			$0.006 \sim 40 \times 10^{-6}$	[18]
Be		373.6	$0.4 \sim 10 \times 10^{-6}$	[18]
Na	对苯二甲酸	588.9, 589.59	1.35×10^{-6}	[19]
	水溶液	589.59	313×10^{-9}	[20]
Mg	矿石	383.8, 383.2	3 478	[21]
	水溶液	279.5	210×10^{-9}	[22]
Al	AlCl ₃ 溶液	394.4, 396.1	$1\ 000 \times 10^{-6}$	[23]
Si	矿石	288.15, 251.43	50×10^{-6}	[21]
Ca	矿石	393.3, 396.8, 443.5	$1\ 215 \times 10^{-6}$	[21]
	水溶液	422.7	$41.7 \sim 47.3 \times 10^{-9}$	[24]
Ti	矿石	368.52	73×10^{-6}	[21]
Cr	天然水体	425.43, 427.47, 428.97	0.317×10^{-9}	[25]
	水溶液	425.43	1.04×10^{-6}	[24]
		283.6	920×10^{-9}	[22]
Mn	水体	360.849	0.176×10^{-9}	[25]
	钢材	403.xx	$1\ 200 \times 10^{-6}$	[26]
Fe	矿石	363.146; 371.8	831×10^{-6}	[26]
Co	对苯二甲酸		$20.3 \pm 0.1 \times 10^{-6}$	[19]
Ni		354.82, 386.9	$0.01 \sim 540 \times 10^{-6}$	[18]
Cu	水体	324.75, 327.4, 515.32	0.162×10^{-9}	[25]
	钢材	324.75	520×10^{-6}	[26]
Zn	水溶液	472.2	17×10^{-6}	[24]
As			$2.7 \sim 15 \times 10^{-6}$	[18]
Sr	土壤	407.77	42×10^{-6}	[27]
Cd		251.86	$0.2 \sim 306 \times 10^{-6}$	[18]
Ba		399.33	$0.1 \sim 600 \times 10^{-6}$	[18]
Hg			$2 \sim 84 \times 10^{-6}$	[18]
Sn	铜合金	284.00	300×10^{-6}	[28]
Pb	天然水体	373.99, 368.35, 357.27	0.57×10^{-9}	[25]
	铜合金	283.31	112×10^{-6}	[28]
U			$100 \sim 1\ 000 \times 10^{-6}$	[18]

选择元素特征谱线的难点是特定元素谱线会与其他元素谱线重叠,从而对离子谱线强度的定量分析产生干扰。另外,受自吸收效应影响,元素的离子谱线强度和元素的浓度之间并不是纯线性关系。太强的谱线会发生饱和现象使得浓度无法显示,太弱的发射谱线会使灵敏度降低,导致检测精度发生问题。因此,解决这些问题是特别值得研究者关注的。

4 LIBS 对固、液、气样品的检测

4.1 固相

LIBS 技术在固相中的研究要比液相或者气相更加丰富和深入。大量的文献多见于对土壤、合金等固相物质中的元素检测分析。例如 LIBS 对钢中 Mn 和 Cr 的定量分析^[29],使用的 LIBS 系统包括典型的调 Q Nd:YAG 激光器和 ME5000 光

栅光谱仪, Q Nd: YAG 激光器工作波长为 1 064 nm, 脉冲能量 50 mJ 可调, 工作频率 0.1 ~ 20 Hz。对土壤中铅的检测系统^[30]大致相同, 脉冲能量为 180 mJ, ICCD 像素为 1 024 × 1 024, 工作光谱为 185 ~ 850 nm。采用 LIBS 技术研究土壤污染不需要复杂的样品制备, 可以灵活快速地对样品进行检测定量分析。不受地域地形限制, 可时时现场检测, 大大提高结果的真实程度。因此, 使用 LIBS 比用传统的化学分析方法检测土壤中痕量元素要方便得多。

4.2 液相

目前国内对于 LIBS 液相检测的研究相对较少, 尤其在对物质组成和浓度的研究上更是不多见。相对来说, 国外在这方面做了比较多的工作, 例如, S. Koch 等人^[31]利用单脉冲 LIBS 对溶液中的 Cr 进行检测分析, 在 130 mJ 时得到 Cr 检测限为 2×10^{-4} 。C. Janzen 等人^[32]研发了基于 LIBS 技术的高压液相色谱法, 可以一次测得 31 种元素。通过 LIBS 的快速, 无需采样的检测特点, 可以使液相检测得到很大的提高, 尤其是对于环境污染监测有很好的应用前景。图 3 是 LIBS 对不同浓度含 Cu 溶液在 324.75 nm 波长检测的特征谱线图。从图中可以看到谱线的强度可以反映出溶液中 Cu 离子的含量差异。T. Hussain 等人^[33]研究了一种防止激光照射水面时溅射的小隔室, 通过 LIBS 方法对日常污水中有毒物质进行了测定。相对于固体来说, LIBS 在液体中的应用有一些自身的问题。由于受到水体压力、激波、溅射、

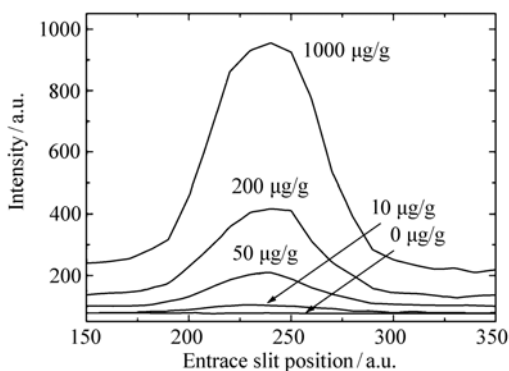


图3 不同浓度含 Cu 溶液的 324.75 nm 特征谱^[32]
Fig.3 Shape of the Cu I 324.75 nm line at the different concentrations^[32]

自吸收因素的影响, 信号强度减弱且不稳定。面对这些问题研究者做了很多工作来提高 LIBS 对液体的检测精度。王传辉等人^[34]通过总结前人的经验, 优化实验条件, 系统地研究了溶液中 Al 原子 LIBS 信号的时间演化特性、激光能量对光谱信号的影响, 得到了更低激光能量激发下的 LIBS 信号, 降低了实验对激光性能的要求。

4.3 气相

工业发展导致的环境问题日益凸显, 工厂排放的烟气一般温度较高, 重金属含量高, 成分复杂, 分布不均匀, 同时烟气自身不稳定, 极易发生变化等给检测带来了比较大的难度。激光拉曼光谱法、吸收荧光法、激光拉曼散射法^[35]等虽然可以检测气体分子, 但是需要较长的富集时间, 灵敏度低、不能同时多元素检测。这时就需要一个可以同时在线多元素、快速灵敏的检测方法。LIBS

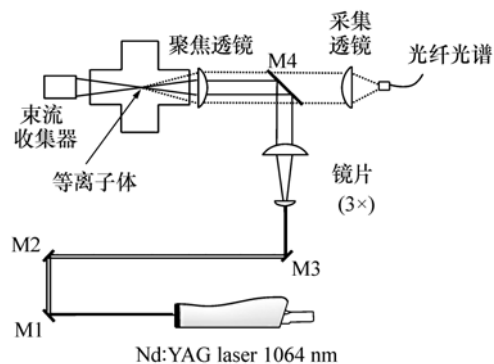


图4 LIBS 直接法测量大气中 CuSO₄ 微粒浓度^[36]
Fig.4 LIBS experimental setup for direct analysis of the concentration of CuSO₄ particles^[36]

正是集这些优点于一身, 在不利地形中远距离在线检测气体污染物质方面有很好的优势, 不需要复杂的取样采集, 检测结果迅速。检测的方法有两种, 一种是把激光聚焦到富集过滤器上, 这种方法可以检测气溶胶中浓度较低的物质; 另一种方法是直接将激光聚焦在气溶胶上对其检测, 相比于前者其有较高的检测限。如图 4 和 5, 利用直接法 G. Gallou 等人实验检测到 CuSO₄ 在其实验空气中的微粒最小浓度 15 µg/m³^[36]。LIBS 对气相中元素的检测目前存在的主要问题是信号差、不稳定, 采集效率低, 干扰因素影响大等。

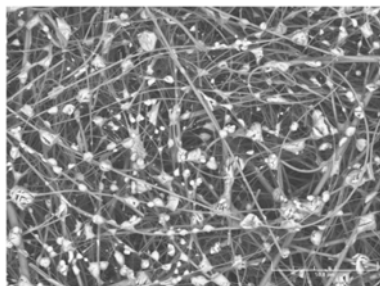


图5 富集 CuSO_4 颗粒的大气过滤器显微图片^[36]

Fig.5 MEB picture of a filter (QM-H, Whatman) enriched with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ particles ($C_s = 3.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)^[36]

5 LIBS 技术应用

(1) 环境检测

由于近几十年的工业发展,城市建设等因素导致环境污染日益严重,尤其是重金属污染、水体富营养化等越来越引起人们的重视。这就迫切需要一种快速、原位、远距离、无需制样的技术来实现对环境污染物质的检测和监测。LIBS 可以满足上述要求,故被越来越多地应用到环境保护领域。同时 LIBS 可以检测分析任何形态的物质元素(液体,气体,固体),在对水体污染,危险有害废物,气体气溶胶污染物质的检测分析,定量计算等方面都有很广阔的应用前景。V. Lazic 等人^[37]用实验研究了使用 LIBS 技术来对水体的沉积物检测分析的可行性,通过对光谱的选择,对实验条件的优化,定量分析方法的确定等证明了 LIBS 可以对沉积物组成中的微量元素检测分析。S. B. Mirov 等人^[11]用 LIBS 和原子光谱法对样品中 Al、Cd、Cu、Fe、Pb、Zn、Cr 元素进行分析检测得出,LIBS 可以很好地检测出样品中微量元素,对 Cu 和 Cr 元素的检测限甚至可以达到 10×10^{-8} 。图 6 显示重金属 Cd 的 LIBS 信号强度与浓度成比例,这是实现定量分析的根据。在对气溶胶污染物质的检测方面,Beddows 和 Dixon 等人^[38-39]的研究结果表明,LIBS 可以应用到单分子生物气溶胶的检测中,并且在富含金属元素的气溶胶中的在线检测有良好的前景。在土壤重金属污染检测方面,李勇等人^[30]用 LIBS 技术对土壤中的 Pb 元

素进行了快速检测,通过实验数据建立光谱定标曲线,得到最低检测限 $89 \mu\text{g}/\text{g}$,从而验证了 LIBS 可以用于土壤中重金属元素含量的精确检测。

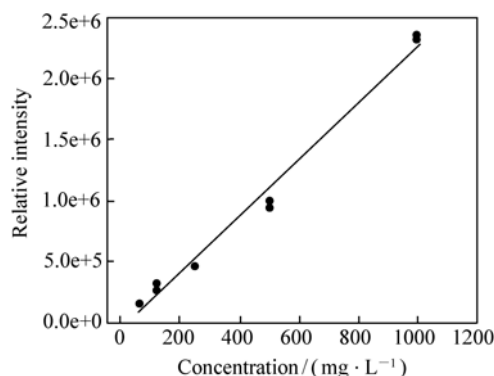


图6 重金属 Cd 浓度与特征谱线(228.8022 nm)强度关系^[11]

Fig.6 LIBS intensity corresponding to Cd line at 228.8022 nm vs. Cd concentration

(2) 食品安全和营养学

在食品安全和营养学方面,张大成等人^[40]利用 LIBS 技术对水果样品里的微量元素进行了检测研究,运用统计学方法分析比较了 3 种水果中的 Ca、Na、K、Fe、Al、Mn 等 6 种元素的含量差别。华南理工大学卢伟业等人^[41]对复合肥中 N、P 和 K 元素含量的同步测量发现待测结果的平均相对误差小于 8% 质量分数,平均相对标准偏差小于 7% 质量分数,检测极限值分别为 0.16%、0.21% 和 0.50% 质量分数,从实验上证明了 LIBS 技术具有同步、快速、准确测量复合肥中三大营养元素的能力。Rai 等人^[42]用 LIBS 技术对苦瓜中的抗血糖痕量元素进行了定量检测。

(3) 生物医药

生物体是由各种元素组成的,据统计至少有 40 种化学元素存在于活的生物体中,每种元素都有其存在的作用,当人体缺少某种元素可能就会引起与其相关的疾病。LIBS 结合现代医学技术可以针对每一种病例样品进行鉴定,为医学治疗提供有用的信息。Matthieu 等人^[43]通过对大肠埃希氏菌光谱分析,记录下多达 100 条谱线,为细胞的检测识别提供了丰富实用的数据。Samek 等人^[44]用 LIBS 检测了人体中的主要矿物质和毒素,验证了 LIBS 可以用于生物医学检测领域。

Michela 等^[45]通过对头发组织中的元素检测鉴定人体是否摄入有毒物质,这为司法鉴定提供新的途径。美国的 Kumar 等人用 LIBS 方法检测分析了恶性组织,并发现正常组织和恶性组织的金属含量不同^[46]。吴金泉等对藏药 70 味珍珠丸药物成分检测定性研究,通过采集的光谱图分析得到该藏药中含有 Mg、Ca、Na、Fe、Al、Si、K、Li、Hg、Pb、Au 等 10 种元素^[47]。

(4) 材料分析

LIBS 技术几乎可以对所有元素在不同形态下检测,所以在材料分析领域应用十分广泛。陆运章等^[48]用 LIBS 技术对不锈钢中的金属元素进行检测定量分析。Death 等人应用主成分分析方法对铁矿石样品的成分进行分析,并建立模型^[49]。W. Tawfik 等人^[50]用便携式 LIBS 对铝合金 6 种痕量元素进行检测分析,得出了比其他研究成果要好的检出限。

(5) 军事和太空领域

得益于 LIBS 的远距离、在线、快速检测等特性,其在军事领域也有发展的立足点。在危险爆

炸物的检测方面,塑料地雷是一种较难探测到的危险爆炸物。美国 Harmon 等人^[51]利用宽带 LIBS 谱对塑料地雷进行了探测研究,证明利用 LIBS 谱既能探测塑料地雷外壳,也能探测内部填充爆炸物,这为塑料地雷的防范和清除提供了新的技术途径。在太空探测方面,美国国家航空航天局(NASA)把 LIBS 探头安装在“火星漫游者”、“好奇号”(如图 7)等火星探测车上,远距离探测火星岩石和土壤成分^[52],表 2 就是采用 LIBS 探测分析得到的岩石组分及准确度。



图 7 “好奇号”火星探测车上装载的 LIBS 系统
Fig. 7 LIBS system mounted on the “Curiosity” rover

表 2 火星环境下用 LIBS 分析岩石的组成成分^[52]

Tab. 2 Element analysis of the stones at simulated Mars environment by LIBS

	玄武岩			石灰石		
	鉴定值	LIBS	精确度	鉴定值	LIBS	精确度
O	45.8	46.3 ^h	1	46.7	31.7 ^m	32
Si	22.4	22.2 ^m	1	0.56	6.51 ^l	1 052
Fe	9.16	8.17 ^h	11	0.05	3.24 ^l	5 688
Al	8.47	10.88 ^l	29	0.17	20.8 ^l	12 219
Ca	6.2	4.9 ^m	21	37.9	37.2 ^m	2
Mg	3.71	2.10 ^m	43	0.27	0.23 ^l	13
Na	2.56	2.39 ^h	6	0.074	0.16 ^l	118
Ti	1.43	1.46 ^m	2	0.001	0.104 ^l	480
K	0.79	1.50 ^l	91			
Sr	0.035	0.034 ^m	2	0.014	0.012 ^l	14
Ba	0.038	0.033 ^l	14	0.001	0.023 ^l	2 114

6 LIBS 技术存在的问题和挑战

(1) LIBS 系统中最关键的是高功率激光光源,不同的样品对激光的能量和功率密度要求不

同,一般要求能量为 10 ~ 100 mJ,光斑尺寸在 100 μm 以下。用于液体样品分析时,常需要激光能量 > 100 mJ,功率密度 > 1 GW/cm^2 ,这就对激光的能量要求提出挑战。

(2) 激光光源稳定性问题

与所有的激光分析技术一样,LIBS 技术也有一定的局限性。例如,激光脉冲能量无法全部使用,部分能量会损失掉,因而导致等离子体时刻随着能量改变而变化,因此实验的可重复性不强。这需要从脉冲激光器控制的角度进行深入研究,改进激光脉冲的稳定和重复性。

(3) 定量分析方法

如何实现准确的定量分析,一直是 LIBS 研究的重点。根据不同的物质,也发展出了多种定量分析方法,但一直还没有一个非常有效的普适性方法。因此,需要更深入研究 LIBS 机理,采用新方法,诸如单脉冲、双脉冲,以及控制信号采集时间等,配合数据分析获得突破。

7 结束语

作为一种快捷、灵敏、可靠的元素检测技术,LIBS 已经证明了其在环境、食品安全、生物医药、材料、军事、太空等多个领域的成功应用。检测样品形态涵盖固、液、气三态,既可以定性也可以定量分析几十种化学元素。虽然在定量精确分析上还面临着一些问题,但随着定量分析原理的改进和实验手段的进步,以及商业化进程的加大和细化,可以预知 LIBS 技术在未来的环境、医药、材料、食品安全、国防等多个领域会有更大、更广泛的应用。

参考文献:

- [1] 叶继飞,洪延姬,王广宇,等. 激光等离子体微推进技术的研究进展[J]. 中国光学,2011,4(4):319-326.
YE J F, HONG Y J, WANG G Y, *et al.*. Research progress in micro-laser plasma propulsion[J]. *Chinese Optics*, 2011, 4(4):319-326. (in Chinese)
- [2] 任玉,李付锦,董旭,等. 飞秒激光等离子体通道传导能量特性的研究进展[J]. 中国光学,2012,5(2):133-142.
REN Y, LI F J, DONG X, *et al.*. Research of guiding energy with plasma channel induced by femtosecond laser in air[J]. *Chinese Optics*, 2012, 5(2):133-142. (in Chinese)
- [3] BRECH F, CROSS L. Optical microemission stimulated by a ruby laser[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1962, 16:59-64.
- [4] DEBRAS-GUEDON J, LIODEC N. De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par emission induite de rayonnement(laser a rubis), comme source energetique pour l'excitation des spectres d'emission des elements[J]. *C. R. Acad. Sci.*, 1963, 257:3336-3339.
- [5] MAKER P D, TERHUNE R W, SAVAGE C M. Optical third harmonic generation[C]//Proc. of Third International Conference on Quantum Electronics, New York, USA, 1964.
- [6] RUNGE E F, MINCK R W, BRYAN F R. Spectrochemical analysis using a pulsed laser source[J]. *Spectrochim. Acta*, 1964, 20:733.
- [7] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J, LOREE T R. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1984, 38:721-729.
- [8] GRANT K J, PAUL G L, O'NEILL J A. Quantitative elemental analysis of iron ore by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1991, 45:701-705.
- [9] KNIGHT A K, SCHERBARTH N L, CREMERS D A, *et al.*. Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration[J]. *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54:331-340.
- [10] ZHANG SH H, YU X L. Laser induced breakdown spectroscopy for local equivalence ratio measurement of kerosene/air mixture at elevated pressure[J]. *Opt. and Lasers in Eng.*, 2012, 50:877-882.
- [11] MIROV S B, PITTB R E, DERGACHEV A. A novel laser breakdown spectrometer for environmental monitoring[J]. *SPIE*, 1999, 3855:34-41.
- [12] SONG Y, LEE Y, SNEDDON J. Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2002, 37(1):89-117.
- [13] 王建伟,张娜珍,侯可勇,等. LIBS 技术在土壤重金属污染快速测量中的应用[J]. 化学进展, 2008, 20:1165-1171.

- WANG J,ZHANG N,HOU K,LI H. Application of LIBS technology to the rapid measure of heavy metal contamination in soils[J]. *Progress Chem.*,2008,20:1165-1171. (in Chinese)
- [14] PATHAK A K,KUMAR R,SINGH V,*et al.*. Assessment of LIBS for spectrochemical analysis;a review[J]. *Appl. Spectrosc. Rev.*,2012,47:14-40.
- [15] ANNA P. M. MICHEL. Review:applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*,2010,65:185-191.
- [16] BOGAERTS A,CHEN ZH,AUTRIQUE D. Double pulse laser ablation and laser induced breakdown spectroscopy;a modeling investigation[J]. *Spectrochimica Acta Part B*,2008,63:746-754.
- [17] COLAO F,LAZIC V,FANTONI R,PERSHIN S. A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B*,2002,57:1167-1179.
- [18] CREMERS D A,CHINNI R C. Laser-Induced breakdown spectroscopy- capabilities and limitations[J]. *Appl. Spectrosc. Rev.*,2009,44:457-506.
- [19] TRAN M,SUN Q,SMITH B,*et al.*. Direct determination of trace elements in terephthalic acid by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytica Chimica Acta*,2000,419:153-158.
- [20] GIACOMO A D,DELL'AGLIO M,COLAO F,*et al.*. Double pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples [J]. *Appl. Surf. Sci.*,2005,247:157-162.
- [21] GONDAL M A,HUSSAIN T,AHMED Z,*et al.*. Detection of contaminants in ore samples using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *J. Environ. Sci. Health Pt. A*,2007,42:879-887.
- [22] LAZIC V,JOVICEVIC S,FANTONI R,COLAO F. Efficient plasma and bubble generation underwater by an optimized laser excitation and its application for liquid analysis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy[J]. *Spectrochim. Acta Part B:Atomic Spectroscopy*,2007,62(12):1433-1442.
- [23] LIN D,WANG C,WU J,*et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy characterization of Al in different matrix[J]. *Optoelectron. Lett.*,2007,3(2):148-151.
- [24] PEARMAN W,SCAFFIDI J,ANGEL S M. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in bulk aqueous solution with an orthogonal beam geometry[J]. *Appl. Optics*,2003,42:6085-6106.
- [25] 张谦,熊威,赵芳,等. 水环境重金属污染的激光诱导击穿光谱监测[J]. *环境科学与技术*,2009,32: 98-101.
ZHANG Q,XIONG W,ZHAO F,*et al.*. Monitoring of heavy metals pollution of water by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Environmental Science and Technology*,2009,32:98-101. (in Chinese)
- [26] PICHAHCHY A E,CREMERS D A,FERRIS M J. Elemental analysis of metals under water using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochim. Acta Part B*,1997,52:25-39.
- [27] YAMAMOTO K Y,CREMERS D A,FERRIS M J,*et al.*. Detection of metals in the environment using a portable laser-induced breakdown spectroscopy instrument[J]. *Appl. Spectrosc.*,1996,50:222-233.
- [28] GIACOMO A D,DELL'AGLIO M,CASAVOLA A,*et al.*. Elemental chemical analysis by double pulse laser induced breakdown spectroscopy on submerged target[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*,2006,385:303-311.
- [29] 王琦,陈兴龙,余嵘华,等. 基于激光诱导击穿光谱技术对钢中 Mn 和 Cr 元素的定量分析[J]. *光谱学与光谱分析*,2011,9: 2546-2551.
WANG Q ,CHEN X ,YU R,*et al.*. Quantitative Analysis of Mn, Cr in steel based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*,2011,9:2546-2551. (in Chinese)
- [30] 李勇,陆继东,林兆祥,等. 应用激光诱导击穿光谱检测土壤中的铅[J]. *应用光学*,2008,29(5):789-792.
LI Y,LU J,LIN ZH X,*et al.*. Quantitative analysis of lead in soil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *J. Appl. Optics*,2008,29(5):789-792. (in Chinese)
- [31] KOCH S,GAREN W,M?LLER M,*et al.*. Detection of chromium in liquids by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *Appl. Phys. A*,2004,79:1071-1073.
- [32] ANZEN C,FLEIGE R,NOLL R,*et al.*. Analysis of small droplets with a new detector for liquid chromatography based on

- laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*,2005,60:993-1001.
- [33] HUSSAIN T,GONDAL M A. Detection of toxic metals in waste water from dairy products plant using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Bull. Environ Contam Toxicol*,2008,80:561-565.
- [34] 王传辉,戴琳,等. AlCl_3 水溶液的激光诱导击穿光谱研究[J]. *中国激光*,2006,33(9):1190-1194.
WANG CH H,DAI L,*et al.*. Investigation on laser-induced breakdown spectroscopy of AlCl_3 water solution[J]. *Chinese J. Lasers*,2006,33(9):1190-1194. (in Chinese)
- [35] ESELLER K E,YUEH F Y,SINGH J P. Non-intrusive, on-line, simultaneous multi-species impurity monitoring in hydrogen using LIBS[J]. *Appl Phys B*,2011,102:963-969.
- [36] GALLOU G,SIRVEN J B,DUTOUQUET C,*et al.*. Aerosols analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources[J]. *Aerosol Science and Technology*,2011,45:918-926.
- [37] LAZIC V,COLAO F,FANTONI R,*et al.*. Underwater sediment analyses by laser induced breakdown spectroscopy and calibration procedure for fluctuating plasma parameters[J]. *Spectrochimica Acta Part B*,2007,62:30-39.
- [38] BEDDOWS D C S TELLE H H. Prospects of real-time single-particle biological aerosol analysis:a comparison between laser-induced breakdown spectroscopy and aerosol time-of-flight mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B*,2005,60:1040-1059.
- [39] DIXON P B. HAHN D W. Feasibility of detection and identification of individual Bioaerosols using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Anal. Chem.*,2005,77:631-638
- [40] 张大成,马新文,等. 激光诱导击穿光谱应用于三种水果样品微量元素的分析[J]. *物理学报*,2008,57:6348-6353.
ZHANG D C,MA X W,*et al.*. Application of laser-induced breakdown spectroscopy in analyzing microelements in three kinds of fruit samples[J]. *Acta Physica Sinica*,2008,57:6348-6353. (in Chinese)
- [41] 卢伟业,陆继东,姚顺春,等. 复合肥氮磷钾元素含量的激光诱导击穿光谱同步测量[J]. *中国激光*,2011,38(10):169:174.
LU W Y,LU J D,YAO SH CH,*et al.*. Synchronization detection of nitrogen phosphorus potassium in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*,2011,38(10):169-174. (in Chinese)
- [42] RAI N P,RAI S G,BICANIC D. Application of LIBS in detection of antihyperglycemic trace elements in *Momordica charantia*[J]. *Food Biophysics*,2009,4:167-171.
- [43] MATTHIEU B,LAURENT G,JIN Y,*et al.*. Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Phys. Lett.*,2006,88(6):063901.
- [44] SAMEK O,BEDDOUS D C,TELLE H H,*et al.*. Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of calcified tissue samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B*,2001,56(6):865-875.
- [45] PEDRINI G,FRONING P,TINIANE H J,*et al.*. Shape measurement of microscopic structure using digital holograms [J]. *Opt. Commun.*,1999,164:257-268.
- [46] 刘宪云,王振亚,郝立庆. 激光诱导击穿光谱在生物医学中的应用[J]. *激光技术*,2008,32:134-136
LIU X Y,WANG ZH Y,HAO L Q. Application of laser induced breakdown spectroscopy technology in biomedicine field [J]. *Laser Technology*,2008,32:134-136. (in Chinese)
- [47] 吴金泉,林兆祥,等. 藏药七十味珍珠丸的激光诱导击穿光谱检测[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*,2009,28(2):53-56.
WU J Q,LIN ZH X,*et al.*. Determination Tibetan medicine of the 70 Pearl Flavor Pill by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[J]. *J. South-central University for Nationalities*,2009,28(2):53-56. (in Chinese)
- [48] 陆运章,汪家升,乔东坡,等. 激光诱导击穿光谱法分析不锈钢中金属元素[J]. *冶金分析*,2010,30(7):10-15.
LU Y ZH,WANG J S,QIAO D P,*et al.*. Analysis of metal elements in stainless steel by using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Metallurgical Analysis*,2010,30(7):10-15. (in Chinese)
- [49] DEATH D L,CUNNINGHAM A P,POLLARD I. J. Multi-element analysis of iron ore pellets by Laser-induced Breakdown Spectroscopy and principal components regression[J]. *Spectrochim. Acta,Part B*,2008,63:763-769.

- [50] TAWFIK W, MOHAMED Y. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera[J]. *Optics Laser Technology*, 2008, 40:30-38.
- [51] HARMON R S, DELUCIA F C J, LAPOINTE A, *et al.*. LIBS for landmine detection and discrimination[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, 385:1140-1148.
- [52] SALIE B, LACOUR J L, MAUCHIEN P, *et al.*. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere[J]. *Spectrochim. Acta B*, 2006, 61(3): 301-313.

作者简介:



侯冠宇(1988—),男,吉林四平人,2012年于南京林业大学化工学院获得学士学位,主要从事环境污染物激光光谱检测研究。E-mail:jumjim88@126.com



佟存柱(1976—),男,吉林伊通人,研究员,博士生导师,1999年于重庆大学获得学士学位,2005年于中国科学院半导体研究所获得博士学位,曾先后在新加坡南洋理工大学和加拿大多伦多大学从事博士后研究工作,目前在中国科学院长春光学精密机械与物理研究所任“百人计划”研究员,主要从事大功率半导体激光器的研究。E-mail:tongcz@ciomp.ac.cn



王平(1962—),女,江苏扬州人,教授,博士生导师,1984年、2007年于南京大学分别获得学士、博士学位,主要从事环境污染物评价与治理、工业水处理剂研制与开发等方面的研究。E-mail:wp_lh@yahoo.com.cn