



■ 激光诱导击穿光谱测量技术专题

- ☐ 激光诱导击穿光谱技术的基本理论
- ☐ 激光诱导击穿光谱技术在环境领域的应用
- ☐ 激光诱导击穿光谱技术在植物学领域的应用
- ☐ 激光诱导击穿光谱技术在材料分析领域的应用
- ☐ 激光诱导击穿光谱技术在生物医学领域的应用
- ☐ 激光诱导击穿光谱技术在工业控制领域的应用
- ☐ MobiLIBS 激光光谱元素分析仪简介
- ☐ MobiLIBS 相关研究论文摘要

■ 前言

激光诱导击穿光谱 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) 是光谱分析领域一种崭新的分析手段。自 1962 年 Brech 最先提出了用红宝石微波激光器诱导产生等离子体的光谱化学方法后, LIBS 技术被广泛应用于固体、液体和气体等各个领域。

作为一种基于原子发射光谱学的物质成分和浓度分析技术, LIBS 技术无需取样和进行样品制备, 对样品的破坏性小, 几乎适用于所有导体和非导体中的元素成分检测; 同时, 该技术分析速度快, 灵敏度高, 可在恶劣环境条件或是远程遥测条件下, 实现多组分、原位、在线、实时、痕量检测。

近年来, 随着激光器及光学检测设备的发展, 激光诱导击穿光谱技术的应用研究已经成为国际上各领域化学分析和医疗诊断的研究热点。LIBS 技术凭借其自身独特优势逐渐深入应用到各行各业中, 不仅在物质材料或是痕量元素的分析领域得到广泛应用, 而且在环境污染的实时监测, 材料加工的在线控制等领域的应用中也得到迅猛的发展。

法国 IVEA 公司位于大巴黎地区光学中心腹地, 以激光诱导击穿技术为基础, 开发了元素分析系列产品, 并获得法国创新署颁发的 Anvar 大奖和西门子工业部门颁发的创新大奖。我公司作为 IVEA 公司中国官方许可的销售及技术服务中心, 将为广大生态环境研究者提供更好的设备及技术服务。



■ 激光诱导击穿光谱技术的基本理论

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 工作示意图如图 1 所示。输出激光聚焦到被测物体上, 脉冲激光的持续时间一般为 10ns, 到达材料表面的功率密度达 $1 \text{ Gw} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在如此高激光功率密度作用下, 被测材料表面很快就会有少量 (大约几 μg) 的物质被喷射出来, 这个过程称为激光剥离, 同时一个寿命很短、具有高瞬态温度 (10000°C) 的发光等离子体在材料表面形成。这束等离子体里, 剥落材料被分解为离子和原子。在激光脉冲的最后, 因为等离子体以超音速向周围扩散快速冷却。这段时间内, 处于激发态的原子和离子从高能态跃迁到低能态, 并发射出具有特定波长的光辐射。通过灵敏的光谱仪探测并分析辐射光谱就能得到材料中元素的种类 (通过辐射谱的波长确定) 和它的浓度 (通过辐射波谱峰值的强度确定)。

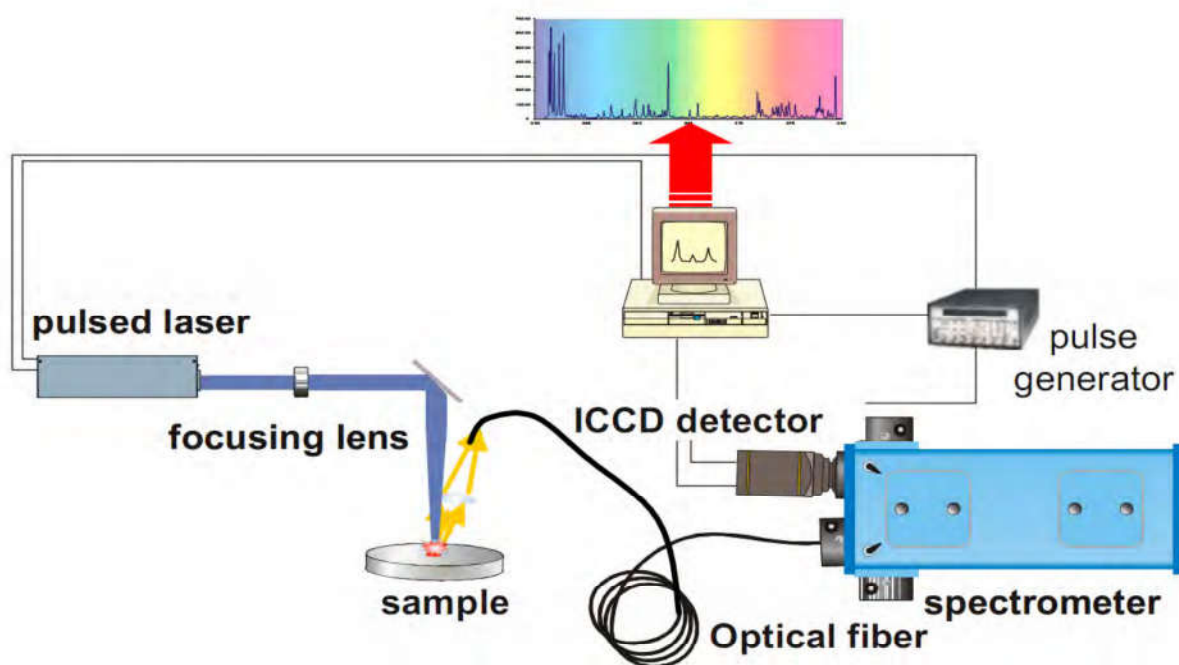


图 1 激光诱导击穿光谱 (LIBS) 工作示意图

测量时要使用带门控的探测器来记录激光脉冲延迟一段时间后所产生的激光等离子体的光辐射, 这是由于在脉冲与材料作用产生等离子体的初期存在很强的连续背景辐射, 它的形成主要有以下两个方面的原因: 一是等离子体内存在自由电子在自由态到自由态的跃迁、自由态到束缚态的跃迁所辐射的光谱, 产生光子频率连续的光子, 在光谱中反应的就是连续背景辐射; 二是样品表面大气被击穿产生等离子体从而掩盖了特征等离子体信号。由于背景辐射的衰减比特征谱线的衰减速度快, 所以在探测时需要一个延迟装置来控制脉冲的激发和开始探测之间的延迟时间, 从而在背景信号最弱而特征信号最强时进行信号采集。由于飞秒脉冲激发的连续辐射相对于纳秒脉冲引起的连续辐射强度小, 并且衰减得快, 所以在选取延迟时间时, 飞秒相对短一些。Santagata 使用 fs/ns 对铜基铝合金进行分析, 对于飞秒脉冲选 0.2s, 而纳秒脉冲选 1.2s 得到理想的结果。

■ 激光诱导击穿光谱技术在环境领域的应用

伴随着城市化和工业化的快速发展，环境污染问题，特别是重金属污染问题越来越受到人们的关注。LIBS 技术凭借其无需制样、破坏性小、可实现在恶劣条件下快速、原位或远程、多组分同时在线监控等独特优势，在土壤、水及空气等环境污染监测方面有广泛的应用。

在土壤监测领域，由于土壤样品的 LIBS 谱线相对密集复杂，国内外各研究小组目前主要致力于研究如何克服基体效应、样品表面不平、样品疏密程度以及激光能量抖动等众多因素的影响，降低土壤中各种微量元素的检出限，并对土壤物质成分进行定量分析。此外，Laserna 研究小组利用 LIBS 技术在实验室条件下，对取自污染环境中的土壤、岩石、植被中的重金属进行遥测，通过对样品的湿度、盐度、样品的不均匀性等因素进行研究，实现了对污染环境中样品的定性和定量分析。近年来，国内也有多个研究小组从事 LIBS 技术的土壤重金属检测。郭庆林等人探讨了 LIBS 技术检测土壤中铝和钙的可行性；许洪光等人则对土壤中铅的检出限进行了相关报道。

LIBS 技术亦可以应用到污水、海水、湖水等痕量元素的分析中，在监测不同水域环境的污染方面有很好的应用前景。但相对于固体与气体来说，由于受到液体的压力、波动、吸收、溅射的影响，激光诱导的等离子寿命缩短，LIBS 信号相对减弱，信号易被噪声覆盖且极不稳定。为此，国内外的研究者们做了大量的努力，并取得了不错的分析结果。Kochl 小组将实验的激光击穿点设定在液体样品中，有望实现对海水中的重金属铬的在线定量监测分析。WoodsHole 海洋研究所实验室选择 Na、Mn 等元素作为分析元素，探讨了深海激光诱导等离子体辐射随深海环境如温度、压力、盐度的变化情况，为进一步开发一种基于 LIBS 技术的深海原位传感器奠定了基础。

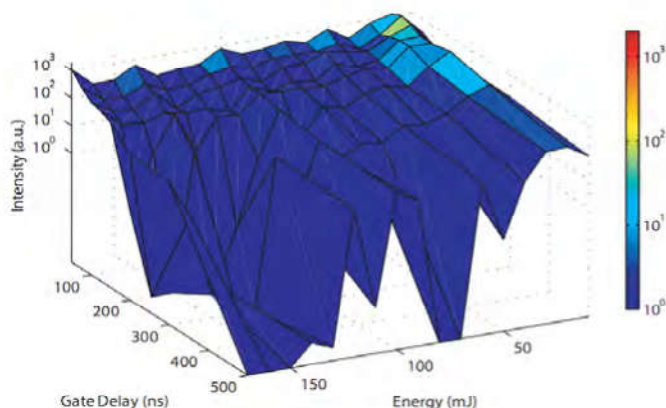


图 3 海洋中 Mn 元素在 LIBS 测量时的影响因素

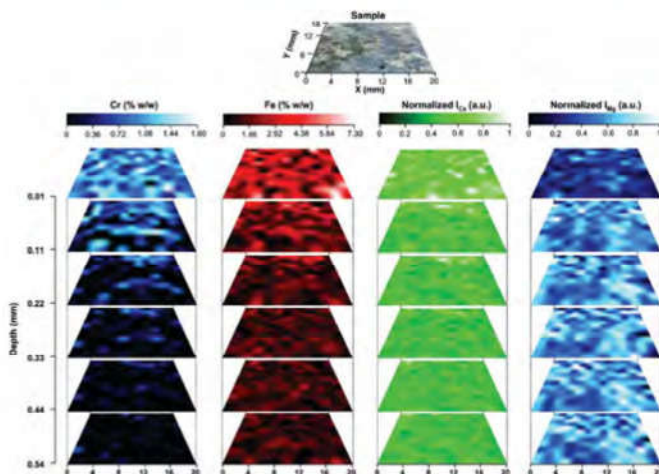


图 2 Cr、Fe、Ca、Mg 在岩石表面的分布情况

LIBS 技术也被用于对空气质量进行检测。采用 LIBS 技术对各种工业排放的烟尘、生物气溶胶等大气污染源进行在线检测已成为国际研究的重点。美国 Mississippi 州立大学的 DIAL 实验室和 Livermore 的 Sandia 国家实验室最早利用 LIBS 技术对烟气排放的有毒重金属进行了在线监测。针对生化武器造成的空气污染，Dudragne 等人采用时间分辨 LIBS 技术对空气中的氟、氯、硫



和碳四种元素的探测限进行研究,一次分析时间低于 20s,充分体现了该技术在实时及痕量检测领域的优越性。Buckley 等人采用 LIBS 技术对生物气溶胶进行探测,验证了该技术对生物气溶胶进行分类的潜能。Telle 等人通过与单粒子气溶胶质谱仪的实验数据进行比较,讨论了 LIBS 技术在城市气溶胶原位在线检测领域应用的前景,并给出了 LIBS 技术与拉曼光谱技术相结合的气溶胶检测方案。Dixon 等人采用 LIBS 技术对单个生物气溶胶分子进行检测和识别,通过对原子发射信号的分析,表明用 LIBS 方法来识别和检测单个生物气溶胶分子是可行的,而且该方法非常适合于对富含金属的气溶胶粒子进行单点元素分析。

■激光诱导击穿光谱技术在植物学领域的应用

在植物学领域,LIBS 技术被广泛用于对植物产品中主要元素及痕量元素浓度的检测。Rai 等人采用自由定标的 LIBS 技术对苦瓜中的抗血糖痕量元素进行定量检测。通过与原子吸收光谱法进行比较,表明自由定标 LIBS 技术是一种适于对植物产品进行元素定量分析的方法。国内的张大成等人将 LIBS 技术应用于与食品安全相关的领域,该小组选取真空冻干草莓、猕猴桃和苹果样品进行实验研究,采用统计学方法对 LIBS 光谱进行分析,获得了三种水果中 Ca、Na、K、Fe、Al 和 Mg 六种元素的含量;该小组还利用 LIBS 技术对真空冻干的土豆、百合样品中的微量元素成分进行检测,充分证明了 LIBS 技术在检测植物样品中微量元素含量的可行性。

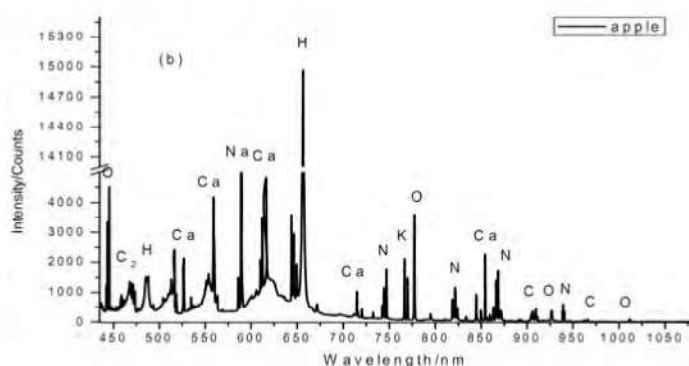


图 4 苹果表皮样品典型的 LIBS 光谱

■激光诱导击穿光谱技术在材料分析领域的应用

由于 LIBS 技术的测试对象几乎涵盖所有元素,因而被广泛应用于固体、液体、气体等各种材料的成分分析。如在不同矿石成分的检测分析领域,国内外许多研究小组都做了深入的研究。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,并对铁、铝、硅、锰、钾、磷等元素建立了校准模型。国内的汪家升小组利用小型化的 LIBS 实验装置,对铜矿石样品进行光谱研究,实现了 LIBS 技术对矿石元素的快速定性分析,该小组还在实验室自然环境条件下,实现了对矿石主要元素的快速定量检测。

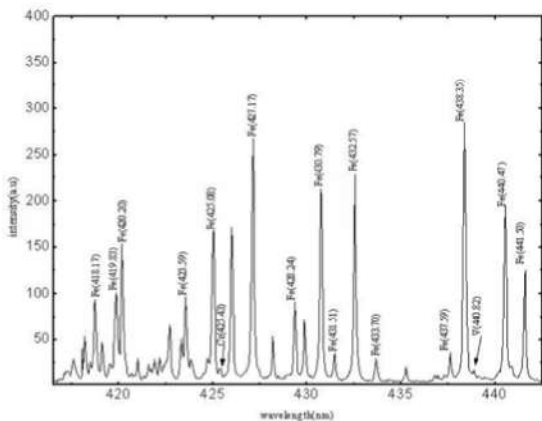


图 5 钢材中元素的 LIBS 检测

LIBS 技术在其它材料分析领域也有广泛的应用。如 Sigman 和 Gornushkin 小组分别采用 LIBS 技术对法医领

域的汽车玻璃碎片的特性鉴别进行了研究；Gondal 小组还采用 LIBS 技术对塑料垃圾中的痕量金属元素进行了检测；在制药领域，Anzano 等人采用 LIBS 技术对镇痛药丸进行快速鉴别，Louis 等人则用 LIBS 实现了对药片中硬脂酸镁含量的快速测定。此外，LIBS 技术还被用于防腐处理的木材等材料的成分检测分析中。

■激光诱导击穿光谱技术在生物医学领域的应用

生物体内的各种化学元素的含量与其特定的疾病是密切相关的。利用 LIBS 技术对生物医学样品中重要元素进行检测，可以为生物医学研究提供丰富的信息。Samek 等人对人体皮肤组织、指甲及牙齿等进行取样检测，展示了 LIBS 技术对人体中重要矿物元素及有毒元素的检测效果；Corsi 等人

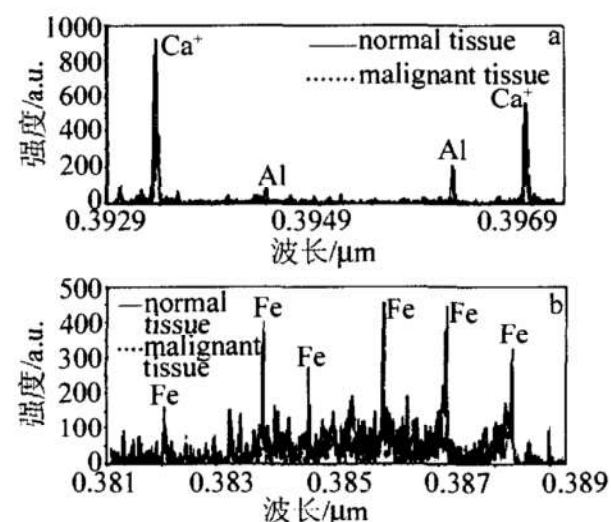


图 6 正常组织与肿瘤组织的 LIBS 光谱比较

采用 LIBS 技术对不同颜色的头发进行取样检测，通过对头发中重金属的快速检测，确定了该技术在司法鉴定领域的应用前景；Samek 等人还采用 LIBS 技术对牙齿和骨头中的痕量元素进行检测分析和比较，为研究钙化物的形成机理和生理功能提供了信息；Kumar 等人则采用 LIBS 技术对恶性肿瘤组织进行检测和分析，给出了正常组织和恶性肿瘤组织中的金属元素含量明显不同等有价值的信息；Rai 等人采用自由定标 LIBS 技术对不同胆囊结石中元素成分进行定量检测分析，并对不同金属元素对结石的影响进行了探讨。此外，Matthieu 等人还对用 LIBS 技术识别大肠埃希细菌的方法进行了相关研究，并展示了飞秒超短脉冲激光 LIBS 方法在检测细菌方面的诱人前景。

■激光诱导击穿光谱技术在工业生产控制领域的应用

基于 LIBS 技术的快速、在线、多组分分析等独有特点，该技术被广泛用于工业生产控制领域。在钢铁冶金领域，Noll 等人采用 LIBS 技术对钢铁工业中的鼓风炉煤气、液态钢、炉渣乃至成品钢进行在线检测，并根据检测数据对炼钢过程的产品质量进行实时控制。Launila 等人利用 LIBS 技术对炼钢废料中的金属元素进行在线检测，根据检测到的铜的浓度来选取适合钢厂再循环利用的原料。Gruber 在实验中，用一束长 12m 的光纤将等离子体辐射光信号传送到分光仪器进行分光检测，一次可分析液态钢中的 Cr、Cu、Mn 和 Ni 四种元素的浓度，分析时间仅需 7s，充分体现了 LIBS 技术在工业生产控制领域快速、多组分分析的优势。国内的林晓梅等人利用激光诱导击穿光谱技术对氩氧精炼炉内的硅元素含量进行在线分析，通过大量实验和现场测试，确定了硅元素的测量谱线，并建立了定标模型。研究表明，该小组对硅含量的定量分析速度、准确度及灵敏度能够满足在线控制的要求。

* 以上部分文字内容节选自《激光诱导击穿光谱技术应用动态》

■ MobiLIBS 激光光谱元素分析仪简介

MobiLIBS 激光光谱元素分析仪采用激光烧蚀诱导击穿光谱技术无损、无样品制备、无废液 测量土壤、植物、矿石等固态、液态、气态材料中的 70 多种元素和同位素。

激光光谱元素分析仪是一款全新的激光诱导原子发射光谱仪，能对所有类型的材料（固体，液体，气体，不透明或透明），各种大小，形式和在不同距离的样品作完整的元素分析。它能够数秒内快速检测陆地生态系统土壤、岩层、矿石、植物、气溶胶等样品中的 70 多种元素，是地球化学分析领域的一次变革。激光在样品表面形成等离子体，光谱检测系统对等离子体的光谱进行分析，进而得到样品的元素组分和含量信息。无需样品制备，数秒内可得到结果，高精度多元素同时检测。



■ 功能：

- ◆ 快速测量陆地生态系统土壤、岩层、矿石、植物、气溶胶等物质中元素；
- ◆ 常量元素 N, P, K, Ca, Mg, S;
- ◆ 微量元素 Fe, Cu, Mn, Zn, B, Mo, Ni, Cl;
- ◆ 痕量元素，可检测化学周期表上几乎所有元素；
- ◆ 土壤碳储量及固碳潜力；
- ◆ 污染物检测。



实验室科研版

■ 应用领域：

- ◆ 陆地生态系统碳储量及固碳潜力研究；
- ◆ 地质领域矿物元素分析；
- ◆ 生态系统元素时空分布；
- ◆ 植物体内元素分布；
- ◆ 环境污染物的检测。



野外便携版

■ 仪器特点：

- ◆ 超高灵敏度；
- ◆ 硬件易更新；
- ◆ 维护费用低；
- ◆ 全自动，激光采样更快；
- ◆ 样品高度自动调整，确保激光烧蚀过程一致；
- ◆ 激光能量稳定确保高重复率；
- ◆ 多种采样方法：全分析、夹杂物和微光斑分析、元素深

度分布、元素分布；

◆ 强大的光谱分析工具：等离子发射光谱线数据库、发射峰背景校正、光谱的比较分析、定量标定曲线的快速制定。

■ 实验室科研版技术规格：

信号源	
激光：	集成激光头
激光类型：	镭射激光脉冲
波长：	测固体及液体的为 266nm，测气体的为 1064nm
频率：	20Hz
脉冲宽度：	4ns
传递到样品的能量：	从几 μ J 到几十 mJ，取决于激光波长
光束形状和强弱	
功率稳定度：	+/- 5% RMS（激光正常使用范围内取像 100 次，为每次取像测量能量）
等离子体发出的光谱收集	
消色差：	从紫外线到红外线的最佳收集
分析参数	
激光烧蚀坑的直径	根据选择，可从 50 微米到 300 微米
检测限度：	从几百 ppb（十亿分之一）到几千 ppm（百万分之一），取决于被测物的元素和结构
测量动态：	从几百 ppb 到 100%
气体样本：	自然空气或受到控制的空气
分析时间：	从 50 毫秒到几秒钟，取决于被测物的结构

■ 野外便携版技术规格：

信号源	
激光类型：	镭射激光脉冲或双脉冲
波长：	1064 nm
频率：	1 Hz
传递到样品的能量：	少于 25MJ
光谱分析仪	
波长范围：	190 至 950nm 取决于光谱仪
功率：	0.2 nm (FWHM)
检测器类型：	CCD 或 PM
分析参数	

激光烧蚀坑直径:	250 微米, 根据要求可以减少
检测限度:	从几十 ppm(百万分之一) 到几千 ppm, 取决于被测物的元素和结构
测量动态:	从几十 ppm 到 100%
气体样本:	自然空气或受到控制的空气
分析时间:	少于 1 秒
分析软件	
AnaLIBS 软件	控制瞬时的参数采集。 自动识别的波峰, 校准曲线模块, 数据自动或人工数据处理分析, PCA 模块和树状模版识别材料。
离线分析:	离线分析离线软件 and 数据处理软件狗

■ 产地: 法国

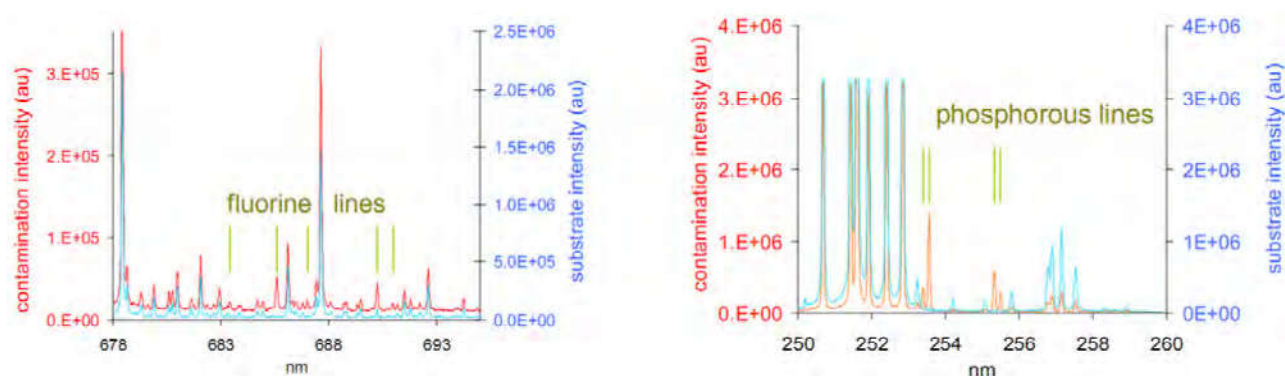


图 7 F 和 P 的 MobiLIBS 检测光谱

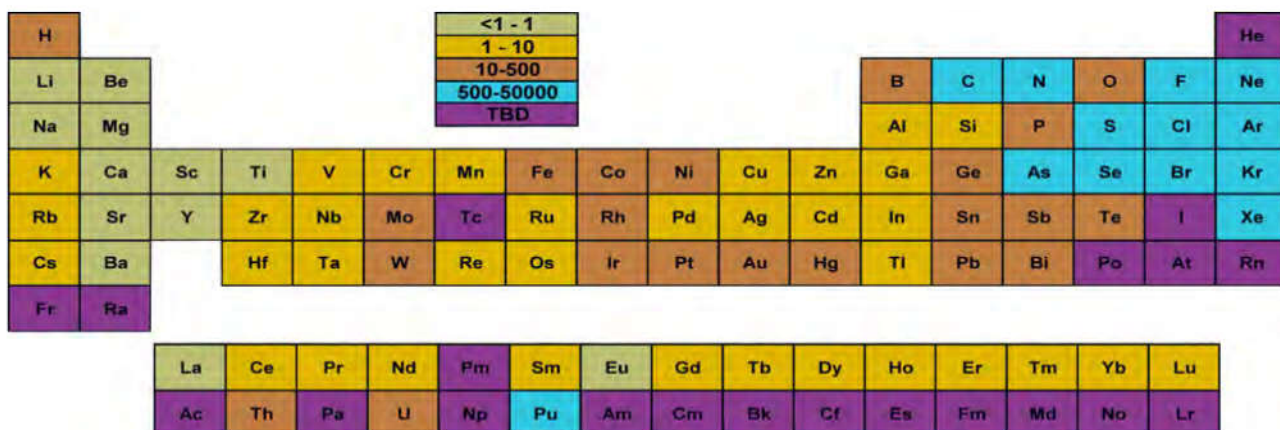


图 8 MobiLIBS 最低检出限 (ppm)

■ MobiLIBS 相关研究论文摘要

Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils

基于 LIBS 技术野外原位测量土壤污染的新型便携系统 (2006)

Abstract: Principal Components Analysis (PCA) is successfully applied to the full laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) spectra of soil samples, defining classes according to the concentrations of the major elements. The large variability of the LIBS data is related to the heterogeneity of the samples and the representativeness of the data is finally discussed.

Then, the development of a mobile LIBS system dedicated to the in-situ analysis of soils polluted by heavy metals is described. Based on the use of ten-meter long optical fibers, the mobile system allows deported measurements. Finally, the laser-assisted drying process studied by the use of a customized laser has not been retained to overcome the problem of moisture.

Keywords: LIBS; In-situ; Polluted soils; Data variability; Sample representativeness

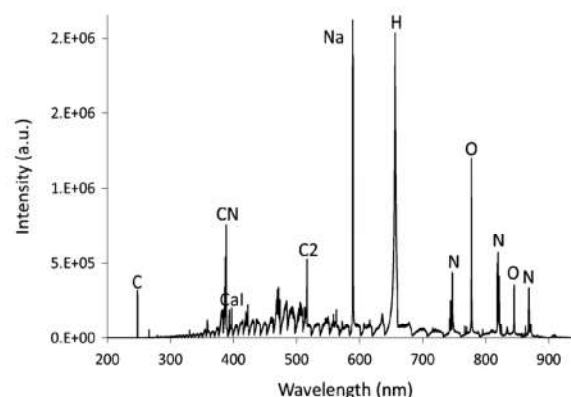
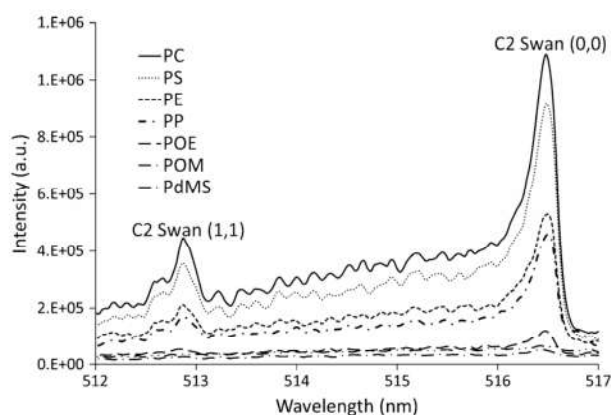
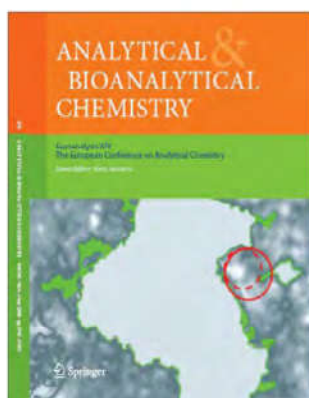


图 8 不同聚合物的 LIBS 光谱特征

Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification

基于 LIBS 技术分辨聚合物 (2011)

Abstract: This study aims at differentiating several organic materials, particularly polymers, by laser induced breakdown spectroscopy. The goal is to apply this technique to the fields of polymer recycling and cultural heritage conservation. We worked with some usual polymers families: polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyoxymethylene, (POM), poly(vinyl chloride),



polytetrafluoroethylene, polyoxyethylene (POE), and polyamide for the aliphatic ones, and poly(butylene terephthalate), acrylonitrile–butadiene–styrene, polystyrene, and polycarbonate for the aromatic ones. The fourth harmonic of a Nd:YAG laser (266 nm) in ambient air at atmospheric pressure was used. A careful analysis of the C₂ Swan system (0,0) band in polymers containing no C–C (POM), few C–C (POE), or aromatic C–C linkages led us to the conclusion that the C₂ signal might be native, i.e., the result of direct ablation from the sample. With use of these results, aliphatic and aromatic polymers could be differentiated. Further data treatments, such as properly chosen line ratios, principal component analysis, and partial least squares regression, were evaluated. It was shown that many polymers could be separated, including PE and PP, despite their similar chemical structures.

Keywords: Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); Polymer recycling; Cultural heritage; Molecular signal; Chemometrics; Principal component analysis; Partial least squares

Aerosols Analysis by LIBS for Monitoring of Air Pollution by Industrial Sources

基于 LIBS 技术检测工业废气污染状况 (2011)

Abstract: In the context of the air quality improvement, there is an increasing need to monitor gas and particle emissions originating from exhaust stacks (incinerators, foundries, etc.) for regulation enforcement purposes. Lots of pollutants are targeted; among them, heavy metals are mostly found in particulate forms. Hence, there is a need to promote the development of suitable on line analytical techniques. To that end, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) appears to be a good technique. Indeed, it is quantitative, fast (<1 min), requires no sample preparation, and can be performed at remote distance. The instrumentation is compact and offers the possibility to be used for continuous and in-situ monitoring. Two different approaches have been tested by several authors to analyze aerosols by LIBS, by focusing the laser either on particles collected on a filter or directly into the aerosol. In this work, these two approaches, aiming at measuring the mass concentration of micrometer metallic particles in air, are investigated and compared. The experimental setup includes an aerosol source (an ultrasonic nebulizer producing a diluted aerosol of CuSO₄ particles); two sampling lines for particle sizes and, for reference concentration measurements, a line for direct LIBS analysis; and a fourth one devoted to filter sampling for



subsequent LIBS measurements. Calibration curves were obtained with those two experimental approaches and the results are compared. In terms of sampling particles number, indirect analysis appears to be more efficient than direct analysis for our experimental conditions. Better detection limits were found with direct analysis when comparing the two approaches under similar sampling conditions (analysis time and sampling flow).

参考文献

- ◆ 袁冬青, 周明, 刘长隆, 等. 激光感生击穿光谱技术 (LIBS) 的原理及影响因素, 光谱学与光谱分析, 2008, 28 (9): 2019-2023
- ◆ 马艺闻, 杜振辉, 孟繁莉. 激光诱导击穿光谱技术应用动态, 分析仪器, 2010, (3): 9-14
- ◆ C.Lopez-Moreno, S.Palancoand, J.J.Laserna. Remote laser-induced plasma spectrometry for elemental analysis of samples of environmental interest, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 11 (19): 1479-1484
- ◆ B. Bousqueta, G. Travailléa, A. Ismaëla. Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008, 63 (10): 1085-1090
- ◆ Sylvain Grégoire, Marjorie Boudinet. Laser-induced breakdown spectroscopy, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 400 (10): 3331-3340
- ◆ G. Gallouab, J. B. Sirvena, C. Dutouquetb, et.al. Aerosols Analysis by LIBS for Monitoring of Air Pollution by Industrial Sources, Aerosol Science and Technology, 2011, 48 (8): 918-926



上海技术服务中心

地址: 上海松江车墩涇亭路188号财富兴园42号楼
邮编: 201611
电话: 021-37620451/37620452/37620453/37620454/37620455
传真: 021-37620450
电子信箱: Shanghai@Dianjiangtech.com

北京技术服务中心

地址: 北京市海淀区知春路甲48号盈都大厦C座4单元11F
邮编: 100098
电话: 010-58733448/58733447/58733442/58732269
传真: 010-58731059
电子信箱: Beijing@Dianjiangtech.com

昆明技术服务中心

地址: 云南省昆明市高新区海源中路1666号汇金大厦B座1815室
邮编: 650106
电话: 0871-68215582/66377295/15308891524/13099969882
传真: 0871-68215582
电子信箱: Kunming@Dianjiangtech.com

合肥技术服务中心

地址: 安徽省合肥市瑶海区铜陵路桥中天左岸写字楼B座1306室
邮编: 230011
电话: 0551-63656691/63656250/63656260/18130065080
传真: 0551-63656697
电子信箱: Hefei@Dianjiangtech.com