

文章编号: 1001-3806(2017)05-0619-07

紫外激光诱导击穿光谱的应用与发展

陈亮^{1,2}, 游利兵^{1*}, 王庆胜¹, 尹广玥^{1,2}, 褚状状^{1,2}, 方晓东^{1,2}

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所 安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031; 2. 中国科学技术大学 科学岛分院, 合肥 230026)

摘要: 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种基于原子发射光谱的元素分析技术,是元素分析领域重要的研究手段。作为 LIBS 分析的激发光源,紫外激光具有光子能量大、空间分辨率高等优点,可以提高烧蚀效率、减少分馏效应,在地质检测和生物医药检测方面有很好的应用前景;也可从提升元素分析的效果,扩大 LIBS 技术的应用范围。介绍了紫外 LIBS 技术的原理与特点,讨论了国内外紫外 LIBS 技术的应用,总结了紫外 LIBS 技术的发展趋势。

关键词: 光谱学;激光诱导击穿光谱;紫外激光;光谱分析

中图分类号: O433 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2017.05.001

Application and development of UV laser induced breakdown spectroscopy

CHEN Liang^{1,2}, YOU Libing¹, WANG Qingsheng¹, YIN Guangyue^{1,2}, CHU Zhuangzhuang^{1,2}, FANG Xiaodong^{1,2}

(1. Anhui Province Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. School of Science Island, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an element analysis technique based on atomic emission spectroscopy and an important research method in the field of elemental analysis. As the excitation source of LIBS analysis, ultraviolet (UV) laser has the advantages of high photon energy and high spatial resolution, so it can effectively improve the ablation efficiency, reduce the fractionation effect and has good application prospects in geological and biological medicine detection. UV laser can also effectively enhance the effect of elemental analysis, and expand the application scope of LIBS technology. The principle and characteristics of ultraviolet LIBS technology were introduced. The application of ultraviolet LIBS technology at home and abroad was discussed. The development trend of ultraviolet LIBS technology was summarized.

Key words: spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; ultraviolet laser; spectrum analysis

引言

激光诱导击穿光谱(Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术是将高能量密度的激光脉冲聚焦到样品表面,烧蚀样品产生等离子体,通过对等离子体膨胀和冷却过程中,原子或分子发射光谱的波长和强度的检测,实现对样品中所含物质的化学元素进行定性和定量分析的光谱检测技术。LIBS 技术有着快速-多元素定性和定量探测、无损探测、深度剖面解析、无需样品准备以及可对多种样品形态(固体、液体以及气体)进行分析检测^[1-6]等特点,可实现对大部分元素

的检测,尤其是对于相对分子质量较低的元素,LIBS 技术有着较好的检测效果。如今,LIBS 技术是物质元素分析领域中最方便和快速的方法之一,被广泛应用于矿物质检测^[7]、生物医药^[8]、地球化学^[9]等诸多领域。

近年来,随着激光技术和相关测量仪器的成熟发展,LIBS 技术的应用领域不断扩大,逐渐展现出其在微区元素分析研究中的优势。但传统的 LIBS 技术是利用激光与物质相互作用产生大量的热,从而激发产生等离子体的,剧烈的加热过程可能会对物质的特性产生影响,且由于热效应的累积,会影响 LIBS 检测的可重复性。紫外激光与物质相互作用过程有较小的热效应,降低了上述问题,有效地提升了检测质量,扩大了 LIBS 技术的应用范围。所以紫外 LIBS 技术成为了当下热门研究方向之一。本文中列举了不同激发激光源的 LIBS 技术应用特点,对紫外 LIBS 技术的优缺点进行了整理,也总结了紫外 LIBS 技术适合的相关应

基金项目:中国科学院科研装备研制资助项目(YZ201515)

作者简介:陈亮(1991-),男,硕士研究生,主要从事 LIBS 光谱技术方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: lbyou@aiofm.ac.cn

收稿日期:2016-12-14;收到修改稿日期:2016-12-21

用。对紫外 LIBS 技术的原理、应用进展、发展前景以及面临的挑战进行详细的梳理。

1 LIBS 技术背景与原理

1.1 LIBS 的历史

LIBS 技术的发展可以追溯到 20 世纪 60 年代激光器的发明。1962 年, DACEY^[10] 通过红宝石激光聚焦在碳棒上观察到了发亮的碳蒸汽, 也就是等离子体。随后有学者^[11] 开始了对等离子体的研究, 并阐述了利用等离子体进行光谱分析的可行性。1962 年, BRECH 的研究成果被 JARRELL-ASH^[12] 商业化, 一种全新应用光谱技术, 称之为“微发射光谱技术”, 这就是 LIBS 技术的起源。但是由于当时激光技术无法提供足够能量的激光, 激光烧蚀产生的等离子体羽十分微弱, 观测设备也不够灵敏, 无法对等离子体的物理过程进行完整的分析, 该技术停留在对烧蚀机理的研究。

直到 20 世纪 80 年代, 美国 Los Alamos 实验室实现了利用激光等离子提取的光谱信息分析物质元素, 并正式将该技术命名为 LIBS。得益于激光系统的完善以及脉冲激光调 Q 技术的发明, LIBS 技术才逐渐发展起来。1983 年 CREMERS 等人^[13] 发表了利用 LIBS 技术探测空气中的氯气和氟气等危险气体的应用。自此, LIBS 技术开始探测多种样品, 应用于更多的场合, 研究热点也从基本原理的探究逐步转为对具体应用的研究。

21 世纪, LIBS 技术的应用走出实验室开始了产业化发展, 进入了高速发展的轨道, 大量的应用场合开始使用 LIBS 技术, 研制出专用的仪器设备, 也推动着相关光电产业的进步与发展。2009 年美国国家航空航天局发射的火星车上使用 LIBS 技术对火星表面岩石成分进行分析, 收集了超过 133000 幅光谱图^[14], 这对火星地质和气候环境的研究有着十分重要的意义。LIBS 技术也逐渐成为当下最热门的研究学科之一。

近年来, 国内外大量的科研人员参与了 LIBS 相关的科研工作, LIBS 技术已经广泛地出现在各种应用之中。目前 LIBS 技术主要的发展方向是便携化和专用化。便携化的 LIBS 装置^[15] 是商业化发展的必然方向, 便携式 LIBS 分析装置适用于地质、珠宝等现场检测。专用化仪器的发展方向是开发针对性实验仪器, 可减少不必要的多次校准等繁复的操作, 提高使用效率。

1.2 LIBS 技术原理

LIBS 技术是一种使用脉冲激光激发的原子发射光谱技术, 原理如图 1 所示。脉冲激光被聚焦透镜会聚于样品表面, 样品在大能量密度激光的轰击下被烧

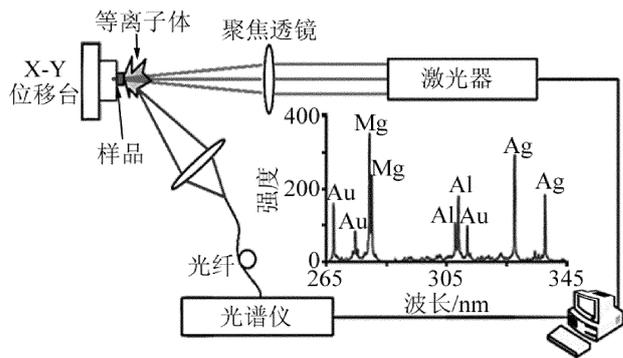


图 1 LIBS 技术原理

蚀诱导喷射出等离子体, 等离子体在喷射的过程中快速冷却, 处于激发态的原子或离子返回到低能态, 并发射出与物质自身特性有关的光信号, 即特定的光谱信息。使用灵敏的光谱仪收集光信号, 并对其光谱信息进行分析, 即可得到物质的元素构成, 也可通过一些标定的方法使 LIBS 技术对物质进行定量分析。通过电脑对 X-Y 数控平移台的控制, 对样品的不同位置进行元素分析, 可呈现元素在样品表面分布状况。

从激光与物质相互作用的原理上来说, 生成等离子体的过程有两种不同的机制^[16]。一是通过逆韧致辐射, 也称之为碰撞电离, 物质中的自由电子被激光辐射产生的电场加速, 中性原子与之相互作用而获得能量。一旦电子获得足够的能量碰撞过程就会发生, 使原子发生电离, 使电子密度成指数增长, 在物质与长波长激光相互作用过程中逆韧致辐射是主要的电离机制。另一种机理是光致电离^[17], 是指一个原子或者分子同时吸收一个或多个光子, 从而引起电离。在物质与短波长激光相互作用过程中光致电离是主要的电离机制。当光子能量大于原子电离能时, 激光就可以直接破坏粒子之间的键, 从而电离产生离子。

1.3 LIBS 激发光源

LIBS 技术的激发光源是脉冲激光, 常用的激发光源有 Nd:YAG 激光器、准分子激光器和 CO₂ 激光器^[18]。Nd:YAG 激光器是最为常用的激发光源, 其产生波长为 1064nm 的激光, 位于近红外波段, 也可通过倍频的方式得到 532nm 的激光, 甚至可以得到 266nm 的紫外激光, 在远程 LIBS 检测和便携式 LIBS 设备中得到广泛应用。对于植物、生物等样品的检测, 使用准分子激光器作为激发光源可有效地降低烧蚀温度, 准分子激光器是气体激光器, 主要有波长为 308nm 和 248nm 的激光, 位于紫外波段激光, 甚至可以得到 193nm 的深紫外激光。

激光的脉宽对于等离子体的激发有着较大的影响, LIBS 技术常用的脉冲激光一般为纳秒激光和飞秒激光。传统的激发光源是纳秒激光, 有研究表明, 飞秒

激光烧蚀不会对产生的等离子体进行再加热,烧蚀产生等离子体的效率更高、热扩散区域更小等特点,能够有效地降低发射光谱的背景辐射,减少分馏效应,提升 LIBS 信号的质量^[19]。所以目前超快激光作为 LIBS 技术的激发源也成为了研究的热点。

激光的参量对 LIBS 技术的影响很大,不同的应用场合会根据具体需求选择合适的激光参量,以求得到较好的烧蚀效果,获得有效的元素光谱信息。

2 紫外 LIBS 技术

紫外激光是一种短波长激光,波长范围一般在 200nm~400nm,有着光子能量大、聚焦光斑小等特点。紫外 LIBS 技术就是使用紫外激光作为 LIBS 技术的激发源。相比传统的红外激光,紫外 LIBS 技术有着以下优点。

2.1 高空间分辨率

紫外激光波长较短,受衍射极限的影响较小,能够聚焦到更小的光斑,准分子等气体紫外激光器中气体的光学均匀性较好,因此有较高的光束质量,有利于光斑的聚焦。且紫外激光烧蚀过程有较小的热效应,多次脉冲轰击过程不会产生严重的热残留和热扩散现象,烧蚀坑边界干净整齐,减轻了由热效应导致的空间分辨率降低的现象。紫外激光能够给 LIBS 技术提供更高的空间分辨率^[20],对于物质微小缺陷以及非均匀样品的微区元素分析,高的空间分辨率能够有效地提升 LIBS 技术的检测效果以及扩大其应用范围。

2.2 减少屏蔽效应

一般来说,随着激光能量密度的增加,激光烧蚀样品的量也会随之提升,但当激光能量密度达到一定程度之后,样品烧蚀量将不会再增加,这就是等离子体屏蔽效应。其原理是激光与早期烧蚀产生的等离子体羽相互作用,产生强烈的逆韧致辐射吸收,导致后半部分激光能量没法穿透等离子体到达样品表面实现烧蚀作用,从而降低烧蚀效率。逆韧致辐射吸收正比于 λ^3 (λ 为波长),所以短波长的紫外激光能够有效地减少屏蔽效应^[21],提高烧蚀效率。进而可以通过控制激光能量来控制光谱信号强度,避免出现由等离子体屏蔽效应导致的无法调整烧蚀量和光谱强度的现象,获取合适的光谱信息。值得注意的是,激光烧蚀过程还会受到样品的材料以及气体环境等多种因素的影响^[22],具体应用中需要进行相应的探究,以达到最好的烧蚀效果。

2.3 减少分馏效应

不同波长的激光烧蚀存在热和非热两种不同的机制。对于热过程,电子直接吸收激光能量,将能量转移至原子晶格,目标材料发生熔化和蒸发,由于不同化学

元素的蒸发潜热不同,热机制可能会导致严重的分馏效应^[23],分馏效应会导致测得的样品组分与实际样品组分存在差异。对于非热过程,如果光子能量超过样品材料中相邻原子的键能时,激光就可以直接打断原子之间的键,诱发没有传统热效应的离子和原子发射,这称之为光致电离^[17]。短波长的紫外激光就具有光子能量大的特点,与样品作用的过程中热效应较小,能够有效地降低分馏效应^[24]。分馏效应的减少,有效地降低了各种元素光谱之间的相互干扰,使得紫外 LIBS 技术更加适用于固体样品的检测与分析,例如地质样品、矿石样品等。

3 紫外 LIBS 技术的应用

虽然 LIBS 技术早在 20 世纪六七十年代就有了相关应用,但是针对紫外激光结合 LIBS 技术的研究是近 10 年来才开始的,紫外 LIBS 凭借其可实现高空间分辨率、低屏蔽效应、低分馏效应等优势,在生物医学^[25]、工业生产^[26]、考古研究^[27]和地球化学等诸多领域有广泛的应用。

3.1 有机物检测

由于被测样品往往不是由单一元素构成的,不同元素的吸收和散射等特性各不相同,多种元素之间会相互干扰,直接影响元素含量和光谱强度之间的线性关系,这种现象成为“基体效应”。2006 年, HEDWIG 等人将液体(血液、牛奶)有机物涂抹在基底表面,使用 355nm 和 1064nm 的激光分别对其进行 LIBS 检测,发现紫外激光能够有效地减少基底效应,排除基底干扰,有效地获取有机物的光谱信息,而红外激光的方法很容易受基底效应的影响^[28]。该方法检测限能够达到 mmol/L,提供了液态有机物的元素分析检测方法。有机物中包含了大量的碳、氮等元素,通过 CN 分子自由基的检测可以实现有机物成分的分辨。2008 年, BAUDELET 等人分别使用 1064nm (4ns, 3mJ) 和 266nm (4ns, 3mJ) 的激光分别对尼龙聚合物进行 LIBS 检测,发现紫外激光激发的等离子体膨胀各向均匀,呈半球状,降低检测位置对采集信息的影响^[29]。紫外 LIBS 能够更加清楚地检测有机物中的 CN 分子自由基,说明紫外 LIBS 更加适合对于有机物的检测。近年来,环境污染日渐严重,塑料制品难以降解,容易形成白色污染,所以对于塑料垃圾的分类处理是十分有必要的,不同塑料制品的区分可以通过 CN 分子自由基的含量区别来确认。2011 年, LIU 等人使用 266nm 激光对四大类塑料样品进行 LIBS 检测,包括低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)、高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)、聚对苯二甲酸乙二

醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 和尼龙, 并对其主要元素进行标定, 结合化学计量的方法能够准确识别区分塑料样品的种类, 可用于快速检测塑料制品以及塑料分类回收^[30]。2012年, PARVIN 等人利用 ArF 准分子激光 (193nm, 50mJ, 10ns) LIBS 技术结合激光诱导荧光 (laser induced fluorescence, LIF) 光谱技术对高压变压器中的油的降解进行分析, 使用油基纸承载变压器中的油来检测, 防止溅射, 相比直接对液态油测量, 获得了更好的检测限^[31]。通过对光谱的分析, 可以得知油的老化降解程度。

3.2 生物医学检测

生物体内各种元素的含量信息可以反映特定的疾病信息, 紫外 LIBS 技术可对生物样品进行元素分析, 为生物医学的研究提供参考信息^[32]。2000年, NG 等人^[25]使用 ArF 准分子激光 (193nm) LIBS 技术检测人体红细胞中的钠和钾的含量, 使用鞘流法约束红细胞流。ArF 激光聚焦光斑 $80\mu\text{m} \times 700\mu\text{m}$, 电子平均温度只有 0.5eV, 在这种较低温度的等离子体中, 主要通过光致电离离子化, 193nm 激光光子能量大达到 6.4eV, 可实现大部分可见光范围的共振跃迁, 激发粒子, 包括生物学中重要的元素, 如钾、钠和钙。连续背景辐射相对较弱, 有较高的信噪比。检测出样品红细胞中的钾含量为 340fg, 检测限为 40fg; 钠含量为 16fg, 检测限为 2fg。2015年, GONDAL 等人^[33-34]利用 266nm 的 LIBS 技术对肾结石和胆结石中的致癌金属进行了分析, 优化过后的单脉冲紫外 LIBS 系统能够对人体内的结石进行高精度致癌金属含量的检测, 肾结石中主要成分是 Ca, 致癌金属元素主要是 Pb (666.02nm) 和 Ca (672.58nm), 分别为 0.489mg/kg 和 0.179mg/kg, 超出了正常范围, 该检测方法可以用于研究体内结石的成分和形成机理。2016年, BONTA 等人^[25]利用 266nm 的 LIBS 技术结合激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS) 技术实现对人类肿瘤样品的元素图谱分析, H 和 O 等相对分子质量较轻的元素无法使用 LA-ICP-MS 技术检测到, 使用 LIBS 技术补充分析, LIBS 技术擅长对生物样品中的主量元素 (C, H, O) 和微量元素 (N, K, Ca, Mg) 的图谱检测。紫外激光可实现高空间分辨率和低温烧蚀的特性有利于实现对生物样品元素空间分布的检测, 该技术还可以用于药品的研制。

3.3 食品安全

食品安全问题会严重的危害人类身体健康, 有毒物质污染以及过期食品中细菌含量超标等问题屡见不鲜, 紫外 LIBS 技术可以实现对食品安全的快速检测。2009年, BAUDELET 等人使用紫外 LIBS 技术检测有

有机物中的 CN 分子自由基光谱, 用来区分有机物与无机物以及分析其元素构成, 实现了在无机背景下去辨别细菌等有机物^[36]。2011年, BELL 等人使用 266nm 的 LIBS 技术检测食物中沙门氏菌的含量, 与传统检测方法精度相差不大, 但有效的提升了检测速度, 提供了一种快速检测食物中细菌含量的方法^[37]。2016年, MEHDER 等人利用 266nm 的 LIBS 技术检测 4 种不同品牌面包中的致癌元素溴的含量, 利用 Br I (827.2nm) 原子发射光谱表征溴的含量, 分别为 352mg/kg, 157mg/kg, 451mg/kg 以及 311mg/kg^[38]。结果与传统的电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 技术的检测结果十分吻合, 该系统的检测限和相对检测精度数据说明了该系统具有很好的灵敏度以及良好的可重复性。可使用该技术实现对食品药品定量的快速检测。

3.4 植物样品检测

紫外激光由于其较大的光子能量, 对于植物样品的烧蚀主要是光化学反应, 有较低的热效应, 能够有效地降低热影响, 提高光谱信息的稳定性和可重复性。2013年, ZHANG 等人使用 LIBS 技术对新鲜的冬青树叶进行微量元素构成的半定量检测, 并通过改变激发激光的波长研究激光波长对 LIBS 检测的影响^[39], 结果发现, 266nm 的紫外激光相比 1064nm 的近红外激光有较低的标准差以及在 LIBS 检测中更好的稳定性, 紫外 LIBS 技术检测植物元素含量有较好的效果, 但检测精度仍需要提高。2016年, GONDAL 等人使用 266nm LIBS 技术研究咖啡中的元素组成, 检测到咖啡样品中含有 Mg, Ca, Al, Cu 等元素, 并利用元素浓度、入射激光能量以及积分延迟时间这 3 个基本的参量来调节出最合适的检测参量设定, 在积分延迟时间为 400ns 时, LIBS 系统检测咖啡成分能够获得与入射激光能量成线性关系的光谱信号^[40]; 该方法同样可用于检测其它植物样品的组织成分。2016年, MEHDER 等人^[41]也对冬椰枣进行了相似的实验, 利用 266nm 的 LIBS 技术对冬椰枣中的营养元素 (Ca, Mg) 和有毒元素 (Cr) 的含量进行了定量的分析, Cr 的含量在 $1.72\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \sim 7.76\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 轻微地超出了食品药品监管机构设定的食物中最大允许的含量 ($1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。2016年, GONDAL 等人^[42]使用 266nm 的 LIBS 技术检测市场上购买的 6 种不同品牌的茶叶中主要有毒元素的含量, 主要是 Br ($99\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1476\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Cr ($96\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \sim 124\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Cu ($17\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \sim 36\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 等元素, 检测出部分茶叶样品中的 Br 和 Cr 含量超出了食品药品监管局提供的正常参考值。实验结果与标准的 ICP-MS 技术检测结果十分吻合,

且有着较高的检测灵敏度。

3.5 微区检测

紫外激光的波长较短,受衍射极限影响较小,使其能实现较高空间分辨率的聚焦,对于珠宝鉴定、地球化学等应用领域来说,较高的空间分辨率有利于实现更加精细的空间元素分析。2003年,LOEBE等人使用266nm微区LIBS分析技术对工具钢和玻璃进行了空间分辨率高达 $5\mu\text{m}$ 的光谱检测,主要检测工具钢表面的污染物和玻璃中缺陷部分的成分及其元素的空间分布^[26]。266nm的紫外激光有效地降低了玻璃熔化的问题,同时实现高空间分辨率的烧蚀。紫外激光稳定的烧蚀效果使得数据分析时不需要额外的校准,光谱信息也更加稳定,提高了检测精度。该技术可用于工具钢和玻璃生产过程中的质量分析和控制。2008年,ROBERT等人使用266nm激光,使其通过 $45\mu\text{m}$ 的空间滤波器,再由焦距为50mm的聚焦透镜聚焦得到光斑尺寸在 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的光斑^[43]。对微区LIBS技术的时间分辨率、空间分辨率以及信号处理等各项参量做了详细的研究,优化各项参量对光谱的影响,提出了优化微区LIBS参量的方法,使得微区LIBS技术在小尺寸样品检测方面发挥其优势。2010年,CHEN等人使用微区LIBS技术对水中的重金属进行检测,为避免激光轰击水溶液发生溅射,将待检测的水溶液吸收在木片上进行检测,266nm的激光(1.8mJ)能够聚焦至 $11\mu\text{m}$,实现微区检测^[44]。由于紫外激光的近阈值的弱击穿效果,266nm的微区LIBS检测水中的重金属检测限高达 0.039mg/kg ,实现了高检测限的微区LIBS光谱分析。2013年,WANG等人利用266nm的微区LIBS(空间分辨率达到 $10\mu\text{m}$)检测到富含Mo的微晶玻璃样品中包含尺寸为 $25\mu\text{m}$ 的 CaMoO_4 晶体,对其进行多元素微区光谱映射检测,分析玻璃结晶处的元素构成^[23]。激光打在玻璃样品上的烧蚀坑直径为 $7\mu\text{m}$,激光打在玻璃结晶处的烧蚀坑直径为 $5\mu\text{m}$,微区激光分析得出结晶出的Al,Fe和Zr是玻璃结晶处的主要元素。该方法可用于晶体微区缺陷成分及形成机理的研究。

3.6 其它应用

2007年,MATEO等人将355nm激光和1064nm激光对比,作为LIBS的激发源,对煤中的无机物进行检测(Fe,Mg,Si和Al)^[45],发现355nm的紫外激光作为LIBS激发源获得的元素浓度信息校准曲线的线性拟合度更好,说明紫外激光作为激发源能够提供更加稳定的光谱信息。2015年,POPOV等人利用355nm LIBS技术检测土壤中Be的含量,检测系统优化后的最佳延迟时间是750ns以及 $1\mu\text{s}$ 的光信号收集时间,

能够获得最佳的信噪比和烧蚀率^[46],对于Be的检测限可以达到 0.07mg/kg ,相比532nm激光的检测限(0.2mg/kg)有了很大的提升。2015年,LI等人利用266nm的LIBS技术检测烟煤中的碳含量,相比波长较长(532nm和1064nm)的激光,提升了碳含量的信息的线性度,也提升了碳原子发射谱线的强度^[47],可获得更加优质的光谱信息。

4 结束语

近年来,随着激光光源质量的提升以及相关测量技术的提升,LIBS技术已经日渐成熟,成为了元素分析领域中的重要一员。生物医药、地质检测等领域对于LIBS技术的应用提出了新的要求,紫外激光由于波长短、光子能量大、热效应小等优点,开始逐渐作为LIBS技术的激发源,有效地降低了传统激发光源的较高热效应、分馏效应等缺点,提升了光谱质量,使LIBS技术适用于更多应用场合。紫外LIBS技术也已经成为LIBS分析技术中必不可少的一部分。紫外LIBS技术正朝着仪器化、专用化和便携化的方向发展。国际上已经出现了大量的应用使用紫外LIBS技术以及商业化的紫外LIBS产品,但在国内对于紫外LIBS技术的研究还停留在研究发展阶段。国产的紫外LIBS设备的制造对于相关元素分析的研究十分有必要。基于紫外激光的优良特性以及大量的紫外LIBS技术实验,紫外LIBS技术未来在医药、地质、珠宝、食品安全等多个领域会有更大、更广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] SHAO Y, ZHANG Y B, GAO X, *et al.* Latest research on and applications progress in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 13(10): 2593-2598 (in Chinese)
- [2] RUSSO R E. Laser-ablation [J]. *Applied Spectroscopy*, 1995, 49(9): A14-A28.
- [3] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy [M]. Chichester, West Sussex, U K: John Wiley & Sons, Ltd, 2013:23-50.
- [4] RADZIEMSKI I, CREMERS L D. A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: from the concept of atoms to LIBS 2012 [J]. *Spectrochimica Acta*, 2013, B87(9): 3-10.
- [5] CHEN N, LIU Y X, DU Sh Zh, *et al.* Research progress in application of nanosecond and femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(5):050003 (in Chinese).
- [6] MUSAZZI S, PERINI U. Laser-induced breakdown spectroscopy theory and applications [M]. Boca Raton, USA: Springer Series in Optical Sciences, 2014:3-28.
- [7] WAN X, WANG P. Remote quantitative analysis of minerals based on multispectral line-calibrated laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2014, 68(10): 1132-1136.
- [8] MULTARI R A, CREMERS D A, DUPRE J A M, *et al.* Detection of

- biological contaminants on foods and food surfaces using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(36): 8687-8694.
- [9] CONNORS B A, SOMERS A, DAY D. Application of handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to geochemical analysis [J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, 70(5): 810-815.
- [10] DACEY G C. Optical masers in science and technology [J]. *Science*, 1962, 135(3498): 71-74.
- [11] BAUDELET M, SMITH B W. The first years of laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(5): 624-629.
- [12] ANON. Lasers boost spectrograph utility [N]. *Chemical & Engineering News Archive*, 1962, 40(36a): 52.
- [13] CREMERS D A, RADZIEMSKI J. Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1983, 55(8): 1252-1256.
- [14] MAURICE S, CLEGG S M, WIENS R C, *et al.* ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale crater, Mars [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(4): 863-889.
- [15] HARMON R S, de LUCIA F C, MIZIOLEK A W, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)—an emerging field-portable sensor technology for real-time, in-situ geochemical and environmental analysis [J]. *Geochemistry Exploration Environment Analysis*, 2005, 5(1): 21-28.
- [16] AMORUSO S, ARMENANTE M, BERARDI V, *et al.* Absorption and saturation mechanisms in aluminium laser ablated plasmas [J]. *Applied Physics*, 1997, A65(3): 265-271.
- [17] RUSSO R E, MAO X L, BORISOV O V, *et al.* Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15(9): 1115-1120.
- [18] SONG K, LEE Y I, SNEDDON J. Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2002, 37(1): 89-117.
- [19] FORNARINI L, FANTONI R, COLAO F, *et al.* Theoretical modeling of laser ablation of quaternary bronze alloys: case studies comparing femtosecond and nanosecond LIBS experimental data [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2009, A113(52): 14364-14374.
- [20] GEERTSEN C, BRIAND A, CHARPILLER F, *et al.* Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric-pressure-implications for solid sampling in ductively-coupled plasma spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1994, 9(1): 17-22.
- [21] LI X W, WANG Zh, FU Y T, *et al.* Wavelength dependence in the analysis of carbon content in coal by nanosecond 266nm and 1064nm laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Plasma Science & Technology*, 2015, 17(8): 621-624.
- [22] GRAVEL J F Y, BOUDREAU D. Study by focused shadowgraphy of the effect of laser irradiance on laser-induced plasma formation and ablation rate in various gases [J]. *Spectrochimica Acta*, 2009, B64(1): 56-66.
- [23] WANG X, MOTTO-ROS V, PANCZER G, *et al.* Mapping of rare earth elements in nuclear waste glass-ceramic using micro laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta*, 2013, B87: 139-146.
- [24] KASEM M A, GONZALEZ J J, RUSSO R E, *et al.* Effect of the wavelength on laser induced breakdown spectrometric analysis of archaeological bone [J]. *Spectrochimica Acta*, 2014, B101: 26-31.
- [25] NG C W, CHEUNG N H. Detection of sodium and potassium in single human red blood cells by 193nm laser ablative sampling: A feasibility demonstration [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(1): 247-250.
- [26] LOEBE K, UHL A, LUCHT H. Microanalysis of tool steel and glass with laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6166-6173.
- [27] PALOMAR T M, OUJJA M, GARCIA-HERAS M, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy for analysis and characterization of degradation pathologies of Roman glasses [J]. *Spectrochimica Acta*, 2013, B87: 114-120.
- [28] HEDWIG R, BUDI W S, ABDULMADJID S N, *et al.* Film analysis employing subtarget effect using 355nm Nd-YAG laser-induced plasma at low pressure [J]. *Spectrochimica Acta*, 2006, B61(12): 1285-1293.
- [29] BAUDELET M, BOUERI M, YU J, *et al.* Correlation between early-stage expansion and spectral emission of a nanosecond laser-induced plasma from organic material [J]. *Proceedings of the SPIE*, 2008, 70050: 70050J.
- [30] LIU K, WANG Q Q, ZHANG H, *et al.* Differentiation of plastic with laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(5): 1171-1174 (in Chinese).
- [31] PARVIN P, CHOURSHEINI S Z, KHALILINEJAD F, *et al.* Simultaneous fluorescence and breakdown spectroscopy of fresh and aging transformer oil immersed in paper using ArF excimer laser [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2012, 50(11): 1672-1676.
- [32] LIU X Y, WANG Zh Y, HAO L Q, *et al.* Application of laser induced breakdown spectroscopy technology in biomedicine field [J]. *Laser Technology*, 2008, 32(2): 134-136 (in Chinese).
- [33] GONDAL M A, SHEMIS M A, KHALIL A A I, *et al.* Laser produced plasma diagnosis of carcinogenic heavy metals in gallstones [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(2): 506-514.
- [34] KHALIL A A I, GONDAL M A, SHEMIS M, *et al.* Detection of carcinogenic metals in kidney stones using ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(8): 2123-2131.
- [35] BONTA M, GONZALEZ J J, QUARLES C D, *et al.* Elemental mapping of biological samples by the combined use of LIBS and LA-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(1): 252-258.
- [36] BAUDELET M, BOUERI M, YU J, *et al.* Laser ablation of organic materials for discrimination of bacteria in an inorganic background [J]. *Proceedings of the SPIE*, 2009, 7214: 2271-2282.
- [37] BELL C R, BARNETT C, PILLAI S, *et al.* Detection of salmonella from food using uv-laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Biophysical Journal*, 2011, 100(3): 488a.
- [38] MEHDER A O, GONDAL M A, DASTAGEER M A, *et al.* Direct spectral analysis and determination of high content of carcinogenic bromine in bread using UV pulsed laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2016, B51(6): 358-365.
- [39] ZHANG D C, MA X W, WEN W Q, *et al.* Influence of laser wavelength on laser-induced breakdown spectroscopy applied to semi-quantitative analysis of trace-elements in a plant sample [J]. *Chinese Physics Letters*, 2010, 27(6): 063202.
- [40] GONDAL M A, BAIG U, DASTAGEER M A, *et al.* Determination of elemental composition of coffee using uv-pulsed laser induced breakdown spectroscopy [C] // *Proceedings of the Fifth Saudi International Meeting on Frontiers of Physics (SIMFP2016)*. New York,

- USA: AIP Publishing, 2016:030007.
- [41] MEHDER A O, HABIBULLAH Y B, GONDAL M A, *et al.* Qualitative and quantitative spectro-chemical analysis of dates using UV-pulsed laser induced breakdown spectroscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2016, 155: 124-132.
- [42] GONDAL M A, HABIBULLAH Y B, BAIG U, *et al.* Direct spectral analysis of tea samples using 266nm UV pulsed laser-induced breakdown spectroscopy and cross validation of LIBS results with ICP-MS[J]. *Talanta*, 2016, 152: 341-352.
- [43] ROBERT P, FABRE C, DUBESSY J, *et al.* Optimization of micro-laser induced breakdown spectroscopy analysis and signal processing [J]. *Spectrochimica Acta*, 2008, B63(10): 1109-1116.
- [44] CHEN Z J, GODWAL Y, TSUI Y Y, *et al.* Sensitive detection of metals in water using laser-induced breakdown spectroscopy on wood sample substrates[J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): C87-C94.
- [45] MATEO M P, NICOLASA G, YANE Z. Characterization of inorganic species in coal by laser-induced breakdown spectroscopy using UV and IR radiations[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(4): 868-872.
- [46] POPOV A M, KOZHN OV M O, ZAYTSEV S M, *et al.* Enhanced sensitivity of direct beryllium determination in soil by laser-induced breakdown spectrometry [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2015, 82(5): 739-743.
- [47] LI X W, MAO X L, WANG Z, *et al.* Quantitative analysis of carbon content in bituminous coal by laser-induced breakdown spectroscopy using UV laser radiation[J]. *Plasma Science & Technology*, 2015, 17(11): 928-932.

版权所有 © 《激光技术》编辑部

版权所有 ©