

Quantitative Analysis of AlCl₃ Solution Using LIBS

Aobulikasimu Zunun, Baihetinisa Aili, Abai Alihazi, Kang Dai, Pulati Aihemaiti

Physics Science and Technology of Xinjiang University, Urumqi Xinjiang
Email: omakkasim@163.com

Received: Mar. 4th, 2018; accepted: Mar. 19th, 2018; published: Mar. 26th, 2018

Abstract

In this paper, the AlCl₃ solution was quantitatively analyzed by laser induced plasma breakdown spectroscopy (laser-induced plasma breakdown spectroscopy). Using Al as internal standard elements in the experiment, the configuration of different concentrations of AlCl₃ solution to produce plasma jet, the use of internal standard method and the spectral concentration method for quantitative analysis found that the spectral line area Binet concentration method standard method especially good effect of low concentration of strong self absorption when using line area concentration method for calibration is more accurate.

Keywords

LIBS, Quantitative Analysis, Spectral Line Area, Liquid Quantitative Analysis

利用LIBS对AlCl₃溶液定量分析

奥布力喀斯木·祖农, 拜合提妮萨·艾力, 阿拜·艾力哈孜, 戴康, 普拉提·艾合买提

新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐
Email: omakkasim@163.com

收稿日期: 2018年3月4日; 录用日期: 2018年3月19日; 发布日期: 2018年3月26日

摘要

本文中利用激光诱导等离子体击穿光谱方法对AlCl₃溶液进行了定量分析。在实验中以Al作为内标元素, 将配置好不同的浓度的AlCl₃溶液以射流方式产生等离子体, 利用内标法和谱线-浓度法进行定量分析发现谱线面积-浓度法效果比内标法好, 尤其是浓度低自吸收强时利用谱线面积-浓度法进行定标比较精确。

文章引用: 奥布力喀斯木·祖农, 拜合提妮萨·艾力, 阿拜·艾力哈孜, 戴康, 普拉提·艾合买提. 利用 LIBS 对 AlCl₃ 溶液定量分析[J]. 应用物理, 2018, 8(3): 151-156. DOI: 10.12677/app.2018.83018

关键词

LIBS, 定量分析, 谱线面积, 液体定量分析

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

利用激光诱导击穿等离子体光谱法进行化学成分分析已备受关注[1] [2]。与传统成分分析方法比较激光诱导等离子体击穿光谱速度快, 样品处理简单, 用量少, 可远距离探测[3] [4]。尤其是激光诱导等离子体击穿方法不受物体状态限制, 广泛应用于液体, 气体, 固体含量分析[5]。

利用激光诱导击穿等离子体光谱技术分析液体中元素, 探测水污染具有良好优势。根据激光照射方式和照射位置不同, 激光诱导液体等离子体产生方法分为以下四类。一、快速冷冻表面诱导法。快速冷冻表面诱导法中将液体状态物质利用快速结冰形成固体再照射激光产生等离子体从而通过光谱分析鉴定成分。此方法中样品台受到温度的限制, 只能合适特殊样品台进行实验[6]。二、直接表面诱导法。直接表面诱导法是激光照射在液体表面产生等离子体, 此方式产生等离子体简单, 能量低, 但等离子体产生同时在液相表面产生波动, 影响信号重复率[7]。三、内部诱导法。内部诱导法激光能量通过透镜聚焦在液相中产生等离子体。此方法, 比较合适透明的液相物质。此方式产生的等离子体受到附近液体分子的冷却, 其寿命短, 与其他方式比较消耗激光能量大。四、喷流方式诱导法。将液体以喷流方式循环流动, 激光照射在喷流束上产生等离子体。此方法装置简单, 使用样品溶液量少, 脉冲能量消耗更低[8] [9]。

LIBS 液体分析主要包括定性和定量分析。定性分析较为多用于两种含不同元素物体的鉴别。定量分析一般多用于液体中元素含量分析。常用定量分析原理从内标法出发, 依据元素特征谱线强度和元素浓度。但是利用谱线强度与元素浓度出发的内标法往往需要其他方法来修正或验证或比较(比如: 主成分分析法, 吸收光谱法, 电感耦合等离子体光谱法)。但这引起操作频繁。

本文中考虑到提高定量分析灵敏度和解决操作频繁问题从内标法基础上建立谱线面积 - 浓度法, 以喷流诱导法为主产生 AlCl_3 等离子体, 将 $\text{Al } 396.2 \text{ nm}, 394.4 \text{ nm}$ 谱线为参考特征谱线, 利用内标法和谱线面积-元素浓度法, 浓度为 50, 100, 250, 350, 500 ppm 的 AlCl_3 溶液进行了定量分析。

2. 实验

2.1. 定量分析原理

在 LIBS 定量分析中一般常用的方法是内标法。对于激光诱导等离子体来而言, 内标法是反映物质成分中某种元素浓度和该元素谱线强度之间的关系, 其表达式:

$$I = aC^b \quad (1)$$

式中 I 为谱线强度, a 是常数, b 是光吸收系数。当物质中元素含量较少时, $b \approx 1$, 此时该表达式可以改写成:

$$I = aC \quad (2)$$

从式(2)中可以看出, 光谱强度和元素浓度满足线性关系。

这说明随着浓度增高所产生的等离子体光谱信号中该元素的光谱强度增强，当浓度低时所产生的等离子体光谱中存在的元素信号弱并加上自吸收和背景干扰信号大，谱线轮廓无规则，需要对谱线进行 Lorentz 拟合。

激光诱导等离子体中，一般谱线面积与谱线的强度成正比，其表达式可以写成：

$$S = KI \quad (3)$$

其中 k 是常数， I 是谱线强度。将式(2)带入(3)可以推导出

$$S = KaC = \beta C \quad (4)$$

公式中 β 是常数，因此可以看出谱线强度和元素浓度满足线性关系。利用 Origin 软件对谱线进行拟合时 Origin 软件自动计算出谱线面积，半高宽度等谱线参数，这计算方面又提供方便，也消除利用手动计算时产生的误差。

2.2. 实验装置及样品制备

实验装置图如图 1 所示：激光光源为高脉冲 YAG:Nd 激光器，输出波长 532 nm，重复频率 10 Hz，脉宽为 5 ns，单脉冲能量 0~200 mJ。高脉冲输出的激光通过焦距 7 cm 的透镜聚焦在竖直向下喷流的液体柱，以 45° 方向通过 4.5 cm 透镜聚焦在长 2 m 直径 1 mm 的光纤，利用 Andor solis 光谱仪分光，由增强型器件 (ICCD) 增强放大后变成电信号发送电脑，在电脑软件进行采集和处理。分析时利用相同条件 ICCD 增强为 100，门款为 100 ns。

实验中样品利用二次蒸馏水配置 $AlCl_3$ 溶液，其溶液浓度为 50, 100, 250, 350, 500 ppm，5 种样品，每个样品容量为 10 ml。样品溶液以利用蠕动泵循环，以 0.2 mm 的嘴喷出，喷流速度可以利用蠕动泵转速来调。

3. 实验结果与分析

1) 谱线强度随浓度关系

本实验中激光能量调到 40 mJ，ICCD 光谱采集延迟时间为 1800 ns，针对 Al 396.2 nm，394.4 nm 谱线进行光谱采集，其测量波长分为 393~398 nm。其结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出随着浓度的增加谱线对应的强度也增高，Al 396.20 nm 谱线与 Al 394.40 nm 相比，同浓度中 Al 396.20 nm 谱线强度 Al 394.40 nm 谱线强度的两倍。从图中还可以看出 Al 396.20 nm 谱线轮廓痕迹明显，有规则，396.40 nm 谱线的轮廓痕迹不太规则，有凹凸的地方，被称为自吸收。当浓度低时 394.40 nm 谱线自吸收较强，需要 Lorentz 拟合来进行修正。

2) 利用内标法定量分析

根据 10 次测出来的 Al396.20 nm, 394.40 nm 的谱线，取谱线强度平均值，利用内标法进行定量分析，其结果如图 3 所示：

从图 3 中可以看出对 Al 396.20 nm 的谱线，利用内标法做定标时，强度平均值和浓度之间关系满足 $y = 11.10708x + 344.47$ ，拟合率 $R = 0.99199$ 。

同样的方法对 Al 394.40 nm 谱线利用内标法进行定标，394.40 nm 谱线的 10 次测量的强度平均值与浓度满足 $y = 5.568604x + 139.98$ ， $R = 0.9879$ 。通过比较 396.20 nm 谱线和 394.40 nm 谱线拟合率发现 396.20nm 谱线拟合率比较高，原因是 396.20 nm 谱线强度比 394.40 nm 的谱线强度高，自吸收影响较少。

3) 利用谱线面积 - 浓度法定量分析

利用内标进行定量分析以后，利用 Origin 软件对谱线进行拟合计算出对应的谱线谱面积，对 10 次测量结果的谱线面积取平均值，再画出谱线面积与浓度之间关系曲线，其结果如图 4、图 5 所示：

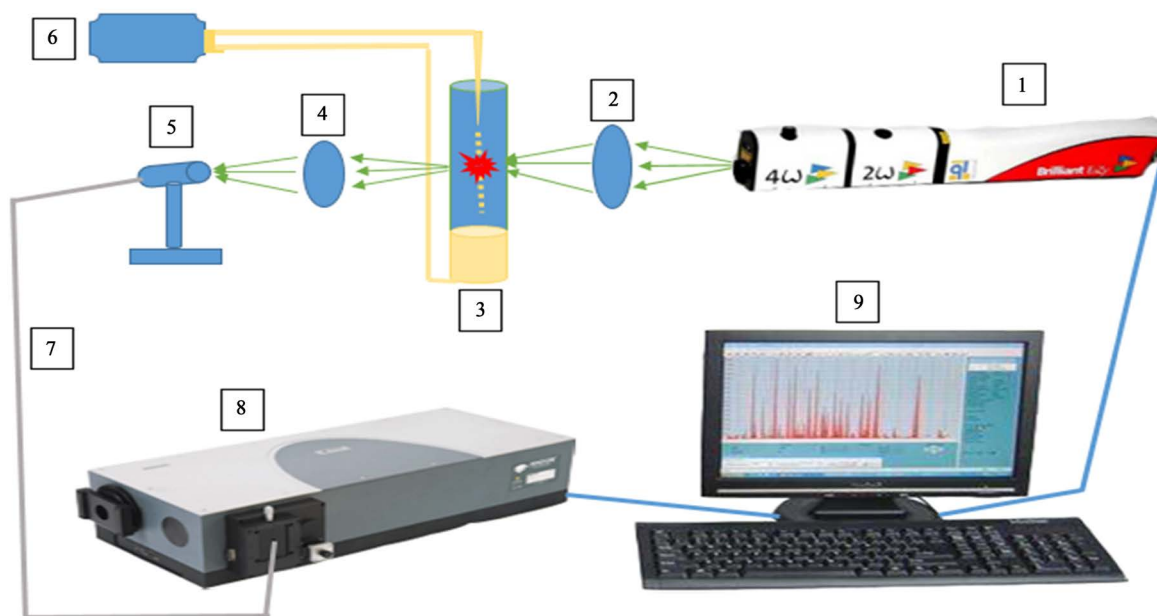


Figure 1. Diagram of liquid plasma experiment device. (1. YAG:Nd pulse laser, 2. Lens, 3. Glass sample pool, 4. Lens, 5. Optical fiber detector, 6. Peristaltic pump, 7. Optical fiber, 8. Spectrometer (with ICCD), 9. Computer)

图 1. 液体等离子体实验装置图。(1. YAG:Nd 脉冲激光器, 2.透镜, 3.玻璃样品池, 4.透镜, 5.光纤探测器, 6.蠕动泵, 7.光纤, 8.光谱仪(自带 ICCD), 9.电脑)

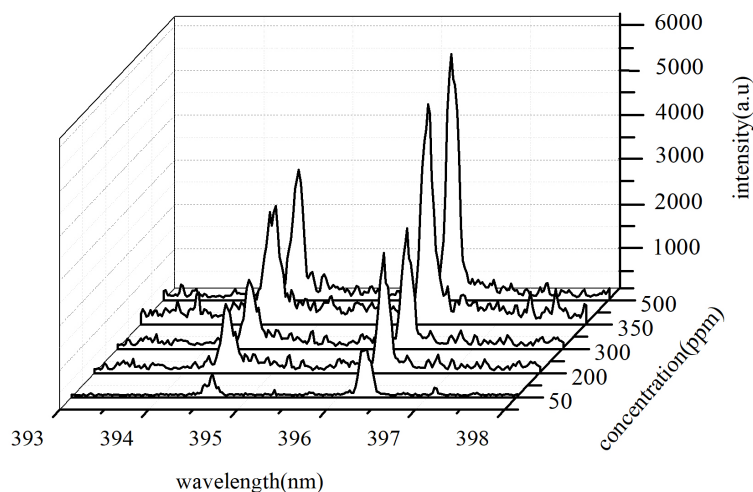


Figure 2. Al 396.20 nm, 394.40 nm spectral line strength with concentration variation curve

图 2. Al 396.20 nm, 394.40 nm 谱线强度随着浓度变化曲线

从图 4 中可以看出 Al 396.20 nm 谱线, 谱线面积-浓度法定量分析时定标曲线为 $y = 1.09723 - 2.9931$ 拟合率 $R = 0.99881$ 。从图 5 中看出 Al 394.40 nm 谱线面积 - 浓度法定量分析时 $y = 0.59486x - 1.89646$, 拟合率 $R = 0.99423$ 。

通过比较内标法和谱线面积 - 浓度法所得到定标曲线斜率之比发现 $S_{396.20} \approx \frac{I_{396.20}}{10}$, $S_{394.40} \approx \frac{I_{396.40}}{10}$ 。

通过比较内标法和谱线面积 - 浓度法得到的定标曲线拟合率发现, 对 Al 396.20 nm 谱线内标法拟合

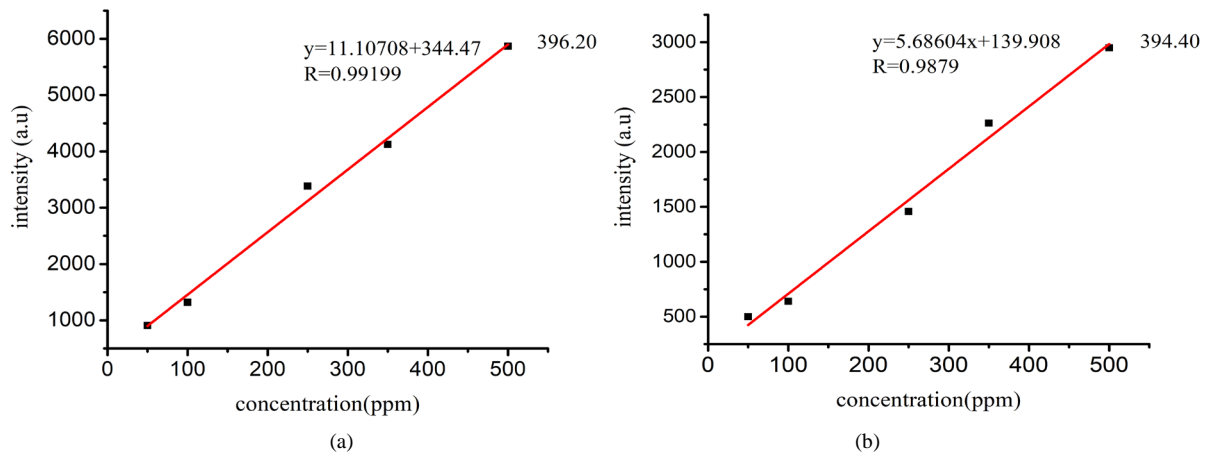


Figure 3. (a) The relationship between the intensity of Al 396.20 nm spectrum line and the concentration of Al element; (b) The relationship between the intensity of Al 396.40 nm spectrum line and the concentration of Al element
图 3. (a) Al 396.20 nm 谱线强度与 Al 元素浓度关系; (b) Al 396.40 nm 谱线强度与 Al 元素浓度关系

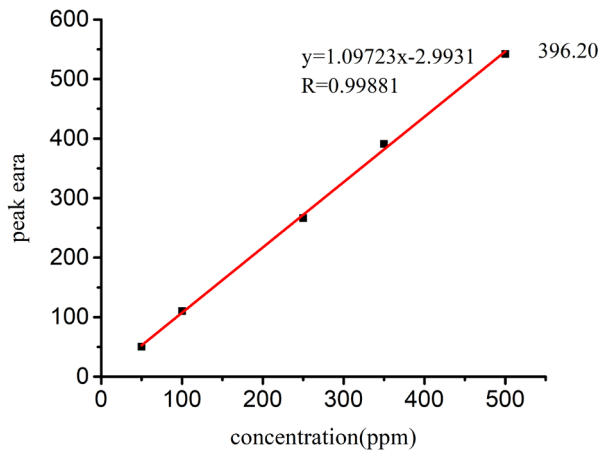


Figure 4. The relationship between the spectral peak area of Al 396.20 nm spectrum line and the concentration of Al element
图 4. Al 396.20 nm 谱线峰面积与 Al 元素浓度关系

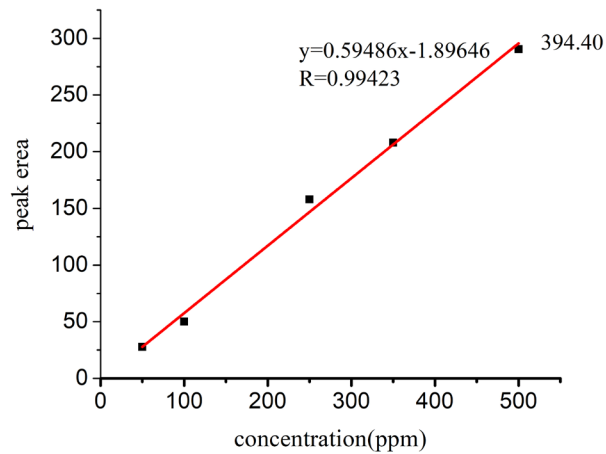


Figure 5. The relationship between the spectral peak area of Al 396.40 nm spectrum line and the concentration of Al element
图 5. Al 396.40 nm 谱线峰面积与 Al 元素浓度关系

率 $R = 0.99199$, 谱线面积 - 浓度法定标曲线拟合率 $R = 0.99881$, 对 Al 394.40 nm 谱线内标法定标曲线拟合率为 $R = 0.9879$ 谱线面积浓度法来定标曲线拟合率为 $R = 0.99423$ 。通过比较拟合率发现谱线面积 - 浓度法定标曲线拟合率比内标法定标曲线拟合率更精确。

4. 结论

在激光诱导等离子体中利用内标法进行定量分析与谱线面积浓度法进行定量分析都是可以作为定量分析依据, 通过实验结果发现内标法定量分析比较适合于强度较强, 无自吸收的特征谱线进行定标, 谱线面积 - 浓度法是在对谱线进行 Lorentz 拟合自动求出谱线面积, 相对内标法避免手动计算误差和自吸收对谱线的影响, 并且合适分析强度较为弱的谱线进行定标。从谱线强度与浓度关系, 看出浓度低时谱线强度变弱, 此时利用谱线面积 - 浓度法进行定量分析较为准确。

基金项目

国家自然科学基金(11364041)。

参考文献

- [1] 章婷婷, 舒嵘, 刘鹏希, 万雄. 远程激光诱导击穿光谱技术分析岩石元素成分[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(2): 594-598.
- [2] 余克强, 赵艳茹, 刘飞, 彭继宇, 何勇. 激光诱导击穿光谱技术在土壤元素检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(3): 827-833.
- [3] 黄基松, 陈巧玲, 周卫东. 激光诱导击穿光谱技术分析土壤中的 Cr 和 Sr [J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(11): 3126-3129.
- [4] 付杰, 樊仲维, 郭喜庆, 等. 钢靶等离子体光谱时域分布特性研究[J]. 中国激光, 2017(3): 1-12.
- [5] 钱燕, 钟厦, 何勇, Whiddon, R., 王智化, 岑可法. 激光波长对煤激光诱导击穿光谱特性影响的试验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(6): 1890-1895.
- [6] Cáceres, J.O., López, J.T., Telle, H.H., *et al.* (2001) Quantitative Analysis of Trace Metal Ions in Ice Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, **56**, 831-838. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00173-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00173-2)
- [7] López-Claros, M., Aglio, M.D., Gaudiuso, R., *et al.* (2017) Double Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy of a Solid in Water: Effect of Hydrostatic Pressure on Laser Induced Plasma, Cavitation Bubble and Emission Spectra. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, **133**, 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.02.010>
- [8] 陈凯, 陆继东, 李俊彦. 钢液中多元元素的 LIBS 实时定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(3): 823-826.
- [9] 宋超, 张亚维, 高勋. 基于激光诱导击穿光谱技术的混合溶液重金属元素检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(6): 1885-1889.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7567, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: app@hanspub.org