

分析仪器本科实验教学仪器的设计及应用-以激光诱导击穿光谱 元素成像仪器为例

林庆宇, 林思建, 段忆翔

(四川大学机械工程学院, 四川 成都 610064)

摘要: 激光诱导击穿光谱技术 (Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 在元素原位快速分析时拥有突出的技术优势, 尤其是具备无需复杂样品前处理、可对样品直接分析的突出特点, 目前元素扫描成像是 LIBS 技术的重要研究及应用方向之一。设计并搭建了基于纳秒脉冲激光器的元素成像 LIBS 装置, 并实现了仪器化研发, 仪器光斑分辨率 50-100 μm , 可实现自动化扫描, 满足实际分析需求, 目标元素光谱经基线扣除, 峰面积拟合及归一化处理, 后绘制分布热图, 并以伪彩呈现样品不同区域的元素分布。立足该新型仪器装置开发了系列应用, 初步设置了隐写墨水成像、生物组织元素成像及植物元素分布三个教学应用环节。后续将致力于相关教学实验环节的拓展, 为仪器科学与技术领域的实验教学提供一种新的自主研发型设备。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 元素成像; 实验教学仪器; 分析仪器

Design and Application of Analytical Instruments: A Case of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Element Imaging Instrument

Lin Qingyu, Lin Sijian, Duan Yixiang

(School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has outstanding technical advantages for the rapid in situ analysis of elements, especially for the direct analysis of solid samples without complex sample pre-treatment, and elemental scanning imaging is currently an important research and application direction of LIBS technology. A nanosecond pulsed laser-based elemental imaging LIBS device was developed with a spot resolution of 50-100 μm . The spectra of the target elements were normalized by baseline deduction, peak area fitting and normalization to produce a distribution thermogram with a pseudo-color representation of the elemental distribution in different regions of the sample. Based on this new instrument, a series of applications have been developed. Three teaching and application have been preliminarily developed: steganography ink imaging, biological

tissue element imaging and plant element distribution. In the future, we will further devote to the expansion of related teaching experiments and provide a new equipment for experimental teaching in the field of instrument science and technology.

Keywords:Laser-induced breakdown spectroscopy; Element imaging; Teaching instrument; Analytical instruments

中国仪器仪表教学网

1 激光诱导击穿光谱技术原理

激光诱导击穿光谱（Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS）是一类基于激光等离子体的原子发射光谱技术。该技术通过高能激光烧蚀样品产生等离子体，经光谱仪记录发射光谱实现元素分析，随着高性能激光器和增强电荷耦合器件等高性能部件及与人工智能算法的进步，极大地促进了 LIBS 技术的发展。近年来，LIBS 作为一项无需复杂样品预处理、分析速度快、多元素同时分析等特色鲜明的分析技术已广泛应用于各个领域，包括环境检测，工业质检，地质勘探，生命分析及考古鉴定等。

LIBS 技术中的激光剥蚀及光谱释放过程可分为以下阶段：（1）等离子体产生阶段：当高能脉冲激光经过设计好的光路被聚焦到样品表面，焦点处极高能量密度使样品吸收能量被气化，由于多光子电离和雪崩电离效应最终产生等离子体。（2）等离子体冷却发射光谱形成阶段：在等离子体冷却过程中，由轫致辐射、复合辐射在初期形成连续光谱，激发态弛豫辐射形成线状元素特征发射光谱（图 1）。

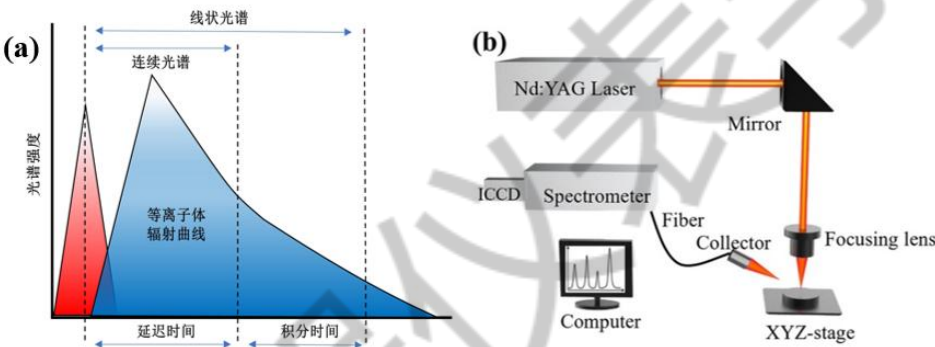


图 1. 激光诱导等离子体发射光谱产生时序图(a)及原理示意图(b)

2 激光诱导击穿光谱元素成像及装置

近年来，发展能对样品进行空间元素分析的技术日益成为一种趋势，尤其是面向工业生产过程中的大尺度样本、复杂曲面样本及各类生产过程中的原位分析，在实际生产与研究中都有广泛的需求。在此需求的驱动下，LIBS 元素成像技术逐步发展，LIBS 元素成像技术同传统的 LIBS 分析基本原理相同，然而在前者中，激光诱导所形成的等离子体是在样品表面的不同位置产生，从每个记录的光谱中提取感兴趣元素的谱线强度，进而建立相应元素在样品表面的分布图像。LIBS 成像技术在空间维度上的元素分析能更好地了解样品的元素组成分布信息，相较于传统的单点分析更具显著优势。早期工作更多地尝试将 LIBS 作为一种工业上分析材料掺杂的工具，近来已发展到能够以微米级空间分辨率对各类样本进行高速多元

素成像分析。甚至以纳米级分辨率对单细胞样本中的纳米粒子进行成像。相较于 LA-ICP-MS、XRF 以及电子探针显微分析等元素成像分析技术，基于 LIBS 的成像技术具有装置简单，无需真空，分析速度快，适于在线分析等突出的优势，拥有巨大的实际应用潜力。

本案例所研发的 LIBS 成像装置主要由激光器、光路、光谱仪、位移台、控制系统、电荷耦合器件相机和计算机等主要部件构成。LIBS 元素成像过程基于预设的扫描阵列，激光在样品表面不同位置扫描产生一系列等离子体，经光谱仪记录后对每个光谱进行处理，以建立相应的元素分布图。LIBS 成像通常需要对二维平面进行阵列激光烧蚀，激光位置和样品位置两者之一需要按预设阵列移动。本装置采用连续扫描模式，当样本随位移台完成 x 方向路径扫描后，将沿 y 方向移动至新的 x 方向路径上，继续保持同步移动与激光烧蚀。在整个扫描过程中仪器将保持聚焦物镜和样品表面之间的距离恒定，以保证扫描结果的重现性。对于小样本，进行切割、抛光样品表面一般足以获取平坦的扫描区域，而在分析大型样品时，仪器可以设置有自动对焦系统，通过相机获取样本照片的锐度来确定聚焦位置。

图 2 为 LIBS 元素成像仪的原理图，该仪器主要由激光发射装置、信号收集装置和成像装置组成。

(1) 激光发射部分。激光发射波长为 1064 nm 的 Nd: YAG 激光器，所产生的脉冲激光束首先经过扩束和压缩发散角以获得更小的聚焦光斑，然后进入成像合轴系统，激光经二向色镜反射后，通过消色差物镜 ($f=45\text{ mm}$) 聚焦于待测样品上。等离子体产生后，光电探测器检测到辐射信号，同时触发数字延时器。随后，由数字延迟器以一定延迟触发光谱采集设备和 XYZ 三维样品台同步运行。

(2) 信号收集装置：等离子体信号由一根与激光光斑成约 45 度角的光纤采集，然后传输至光纤光谱仪中，该光谱仪配备了 3 个 2048 像素的线性紧凑型 CCD，覆盖光谱范围为 180-650 nm，最高分辨率 0.15 nm。

(3) 成像装置：将分析样品固定在 XYZ 样品台上，逐像素移动，对整个样品区域进行扫描。激光光斑位置由绿色激光 (532 nm) 直接指示。最后，照明装置照亮样品区域，并通过相机实现了对采样区域的实时观测和对焦距离的监控。

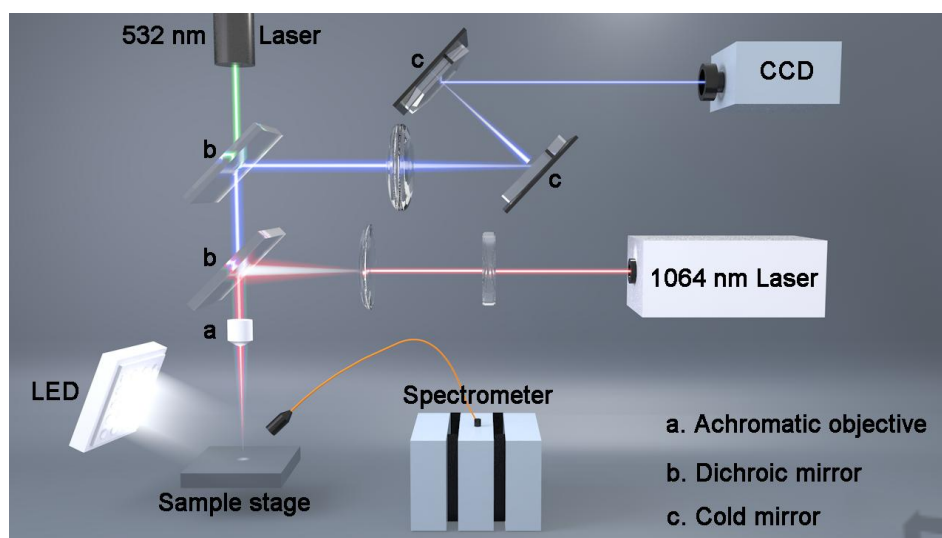


图2 LIBS 成像仪内部光路原理图

3 激光诱导击穿光谱元素成像仪器应用

3.1 元素成像功能验证

首先制备含有不同元素种类和元素浓度的 LIBS 油墨。文本图案由商业油墨和不同的 LIBS 油墨分别书写不同的字符组合而成。然后，利用 LIBS 成像装置对纸张上文本图案进行扫描分析，最终通过元素成像信息与文本图案的信息进行对比，来验证 LIBS 装置成像能力。如图 3A 所示，“ABCDE”的元素文本分别用“普通油墨（A）”、“低浓度 Ag 油墨（B）”、“高浓度 Ag 油墨（C）”、“高浓度 Cu 油墨（D）”和“低浓度 Cu 油墨（E）”书写。图 3D 中的光谱表明，LIBS 成像技术获取了文本中 Ag 和 Cu 元素信息，高浓度油墨中书写字符的信号强度明显强于相同元素的低浓度油墨中书写的字符。对 Ag 元素成像结果如图 3B 所示，出现了“BC”的文本，且“B”的亮度明显低于“C”。对 Cu 元素成像结果如图 3C 所示，出现了“DE”文本，且“E”的亮度明显低于“D”。上述结果所采用 LIBS 成像装置和分析方法具有良好的元素空间信息获取能力，能对样本中不同种类元素的空间分布可视化。进一步借助 LIBS 成像获取文本隐藏信息能力的应用场景，如图 4 所示，文本图案是分别用常规油墨，高浓度和低浓度 LIBS 油墨（Ag 和 Cu）写成的，其中通过元素种类和浓度设置了不同的信息。肉眼所看到的文本为“such a nice group”。通过 LIBS 成像获取文本图案的元素信息后，经过分析获取其中所包含的 Ag 和 Cu 元素，呈现出“scncup”的几个字母（图 4b）。进一步区分元素浓度后可获取隐藏信息“scu”（图 4c）。

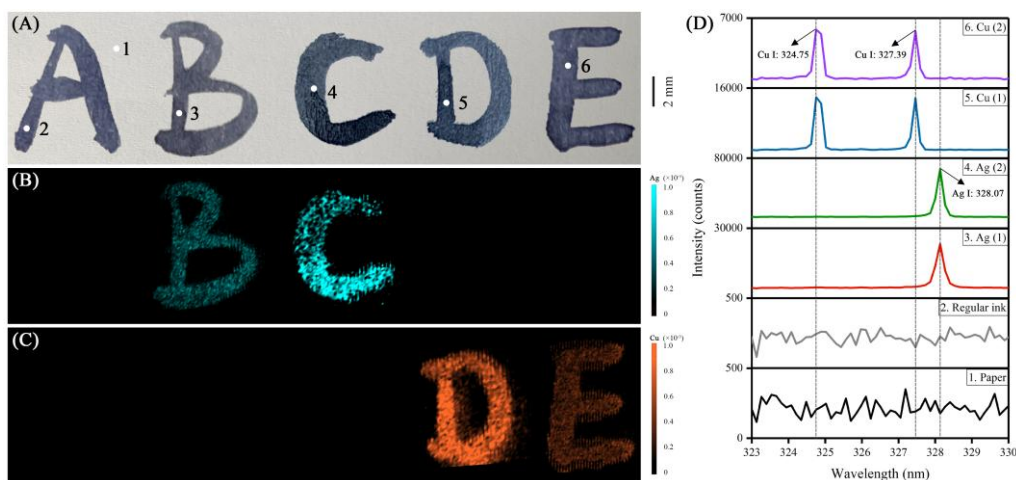


图3 LIBS 对元素文本图案成像。(A) 用普通油墨和 LIBS 油墨书写的“A、B、C、D 和 E”；(B) 用 Ag 油墨书写的隐藏文本的成像结果；(C) 用 Cu 墨书写的文字的成像结果；(D) 文本不同位置目标元素的光谱信息

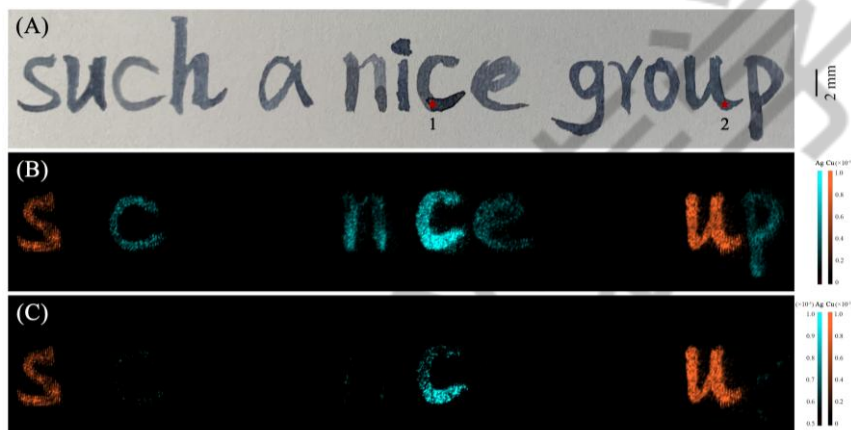


图4 LIBS 结合机器学习的成像分析。(a) 由普通油墨和 LIBS 油墨书写文本；(b) 文本元素成像结果；(c) 隐藏文字的成像结果；

3.2 生物组织的元素成像

元素含量和分布的重编程与癌症发生过程及发展程度密切相关。利用 LIBS 元成像仪器，对两例患者的癌组织，癌旁组织，正常组织分别进行了元素成像分析。测试条件和参数在所有 LIBS 分析和成像中均保持一致，以保证所有的元素图像之间的可比性。如图 5 所示，从癌组织到正常组织中，多种元素被检测到，包括 Na、Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cu 元素，不同元素的含量和分布具有直观的异质性。根据该成像结果可以进一步与标准病理检查 H&E 染色的结果进行详细比较，并分析元素成像图中不同区域与病理结构的关联。该案例表明 LIBS 元成像仪器在对肿瘤组织分析中的巨大潜力。

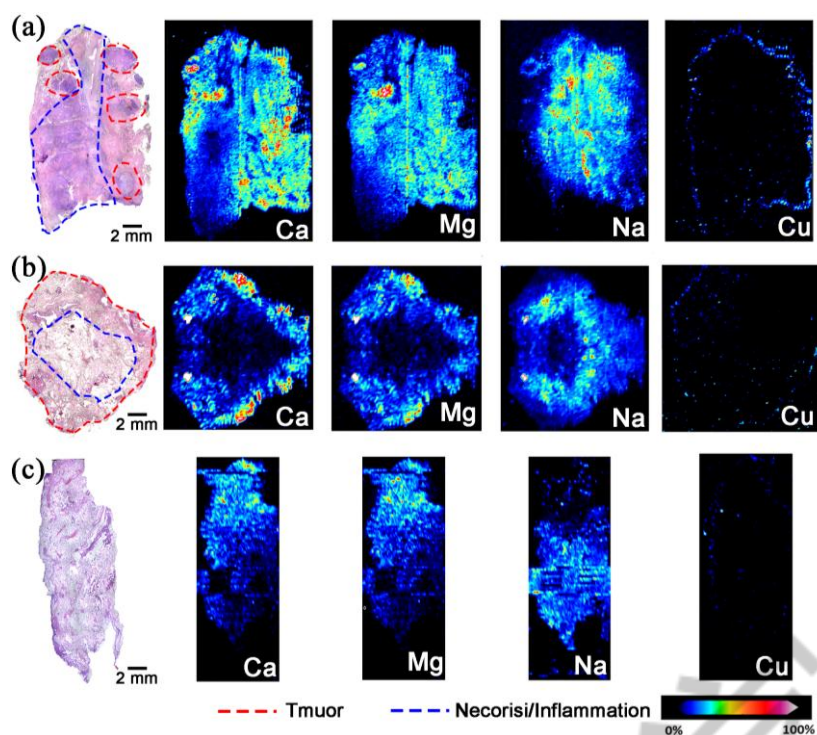


图5 生物组织的 LIBS 成像分析。(a) 癌组织；(b) 癌旁组织；(c) 正常肺组织

(2) 植物活体元素成像

植物修复技术是一种绿色有吸引力的重金属污染修复方法,可以利用植物吸收环境中的重金属。而原位分析植物吸收重金属后,重金属在其体内的分布情况,对研究植物修复的分子机制、培育对重金属有特定吸收能力的植物等研究,意义重大。本部分的应用利用 LIBS 成像装置,以水培豌豆为植物模型,建立了 LIBS 元素成像技术分析豌豆植株中重金属的成像方法,对比了不同重金属在豌豆植株中的分布差异。

图6为四种重金属在豌豆植株中的分布图。结果显示,四种不同重金属在植株中呈现不同的分布趋势都可以被较好的呈现出。在镍、铜、铬及铅的胁迫下,样品长度,颜色及不同部位的分布差异区分明显,以铬为例,铬主要富集在胚芽、胚轴和根中部,尤其是在根的中部和胚芽、胚轴大量积累。该部分的应用也体现出了 LIBS 技术可以为植物在体元素成像提供更加便捷、快速、高效的有力支撑,小型化仪器将有望用于现场分析,展现更大的潜力。

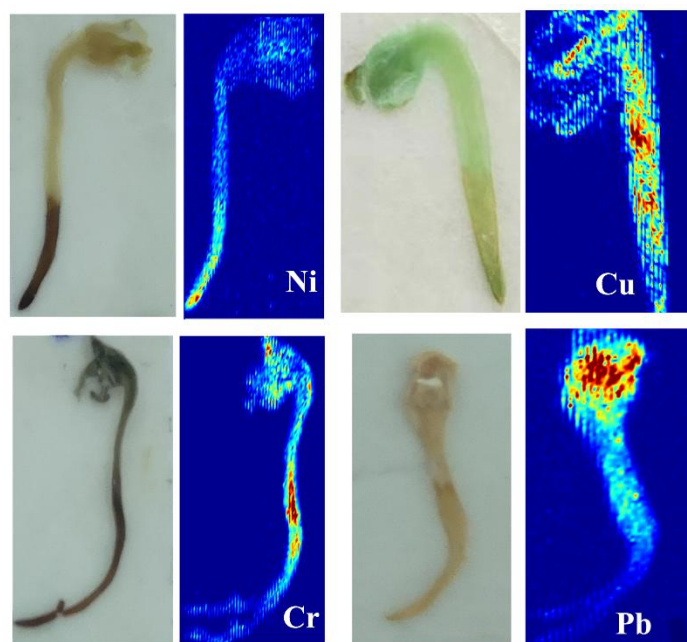


图 6 不同重金属胁迫下豌豆植株的元素分布成像

4 仪器在教学中的应用及推广

四川大学分析仪器研究中心依托国家重大仪器设备开发专项，深入开展了 LIBS 仪器、方法的研发及应用工作，成功研发了系列创新型 LIBS 仪器，相关成果分别获得四川省科学技术进步一等奖，中国仪器仪表学会科学技术一等奖及朱良漪分析仪器创新奖等荣誉奖项。本案例的 LIBS 元素成像仪器是在该团队的前期基础上所开展的又一项新工作，而四川大学机械工程学院测试技术与控制工程系实验教学团队进一步挖掘该仪器在实验教学中的应用，并成立分析仪器设计及应用本科实验教学平台，致力于培养分析仪器设计及研发的综合性人才。依托该实验平台，实验教学团队后续将进一步改进相关仪器设备，开发适合本科生教学的实验课程。



图 7 分析仪器设计及应用本科实验教学平台铭牌



图 8 分析仪器设计及应用本科实验教学平台 LIBS 仪器实物图