

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0338-03

利用激光击穿光谱检测烟气中的重金属成分

林兆祥¹ 李捷² 刘林美¹ 宋述燕¹ 吴金泉¹

(¹ 中南民族大学激光光谱实验室, 湖北 武汉 430074; ² 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要 搭建了一套激光击穿光谱(LIBS)实验系统,采用 Nd:YAG 脉冲激光器作为光源击穿烟气形成等离子体,其发射光谱由中阶梯光栅光谱仪分光,并由增强型电荷耦合器件(ICCD)进行光电探测。以煤燃烧产生的烟气和烟花爆竹燃烧产生的烟气等为对象,获得了烟气多种重金属元素的激光击穿光谱。光谱图表明,该技术能够同时检测烟气中的多种金属成分。以 Pb 元素为对象,配置含 Pb 不同浓度的固体样品进行了定标实验,结果表明,Pb 谱线强度与其元素浓度成线性关系。

关键词 光谱学;重金属;激光击穿光谱;烟气;等离子体

中图分类号 O657 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0338

Detection of Heavy Metal Elements in Fume by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

LIN Zhaoxiang¹ Li Jie² Liu Linmei¹ Song Shuyan¹ Wu Jinquan¹

(¹ Laboratory for Laser Spectrum Research, South-Central University for Nationalities, Wuhan, Hubei 430074, China
² State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract An experimental system by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was established. The plasmas were induced by Nd:YAG laser breakdown in fume. The emission spectra of plasmas were then dispersed by an Echelle spectrograph and detected by an intensified charge-coupled device (ICCD). Respectively, the fumes from the coal combustion and firecracker combustion were detected by LIBS. The spectra have been obtained using the experimental system. A lot of heavy metal elements was detected all together by LIBS from the spectra. The calibration of line intensity versus concentration of Pb element in solid samples has been made, and the slope was linear.

Key words spectroscopy; heavy metal; laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); fume; plasma

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)由于具有高灵敏度、无需对样品预处理、可同时测量多种元素等特点,越来越广泛地应用于各个领域^[1~3]。LIBS 方法采用高能激光脉冲直接击中样品,所产生的高温等离子体(温度可达 10^4 K 以上)几乎可将样品中的全部元素气化并激发至高能态,当它们回到基态时会发出各自的特征光谱,对光谱进行探测可获得样品中的所有元素种类和含量的信息。该方法采用激光束直接激发,不需对探测样品进行采样,还可实现“在线”或“原位”检测;由于该方法可在数秒钟内完成一次测量,故可实现“实时”或“快速”检测。Lithgow

等^[4]采用 LIBS 技术对美国匹斯堡的城市大气悬浮物颗粒中的 Al, Ca, Cr, Cu, Mg, Mn 和 Na 元素等进行检测,得出了 2002 年 8 月 26 日到 9 月 2 日这 8 天的监测数据。Carranza 等^[5]采用 LIBS 技术对美国国庆日前后共 6 周时间内的环境气体悬浮物中的 Al, Ca, Mg, Na 等元素进行在线监测,并认为 LIBS 技术是一种有前途的环境气体颗粒物监测手段。Yoshiie^[6]利用 LIBS 技术对废气中亚微米颗粒物中的重金属元素进行快速分析。

近年来,国内对 LIBS 的研究还处于实验室研究阶段^[7~9],针对烟气中重金属的排放对环境污染严重的问题,本文将 LIBS 技术应用于烟气中重金

基金项目: 国家自然科学基金(50846041)和华中科技大学煤燃烧国家重点实验室开放基金资助课题。

作者简介: 林兆祥(1971—),男,副教授,主要从事激光光谱技术应用方面的研究。E-mail: lin_zhaox@126.com

属元素的检测。并介绍了在该领域开展的一些实验室原理实验的工作进展。

2 实验介绍

激光诱导击穿光谱实验系统如图 1 所示,主要由 Nd:YAG 激光器、样品装置、光谱仪、增强型电荷耦合器件(ICCD)、聚焦透镜、收光器、光纤、计算机等构成。激发光源为 Nd:YAG 脉冲激光器,工作波长为 1064 nm,脉宽为 10 ns,频率 10 Hz。激光光束先经过衰减片衰减到 100 mJ,经透镜(焦距 225 mm)聚焦作用在烟气上,聚焦点处功率密度约 10^{10} W/cm² 量级。烟气由泵抽入到玻璃管道中,在管道中流动并与激光作用产生等离子体,之后从管道出口排出去。激光与烟气作用后产生等离子体,其发射光谱信号经收光器收集后,由光纤传导进入中阶梯光栅光谱仪。光谱仪的光谱范围为 200~900 nm,分辨率 $\lambda/\Delta\lambda = 4000$ 。光谱仪的出口安装 ICCD 探测器,其光谱范围 185~850 nm,1024pixel × 1024pixel。ICCD 出口信号由数据线传输到计算机中记录存储。

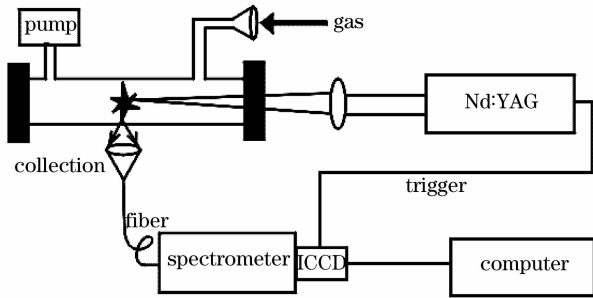


图 1 LIBS 实验装置简图

Fig. 1 Experimental setup of LIBS

3 实验结果

3.1 烟气的激光击穿等离子体光谱探测

分别对煤燃烧烟气和燃放烟花后的烟气进行了激光击穿光谱探测,光谱图如图 2 和 3 所示,图中每一种烟气的光谱均由单次激光脉冲产生,相应的放大部分为一段光谱的细节显示,并且实验参数都设置为 ICCD 延时 2.0 μs,门宽 5.0 μs,曝光时间 0.1 s,增益 200,单次采集。通过查询原子光谱标准与技术数据库(NIST)^[10],并对光谱图中的各种线状谱进行了光谱认证,其结果在图中相应位置进行了标示。由图可见,利用上述实验装置可以同时获得烟气中多种重金属元素如 Mn, Cr, Ti, Fe, Mg 等的光谱,而且煤燃烧烟气中所含的重金属元素谱线

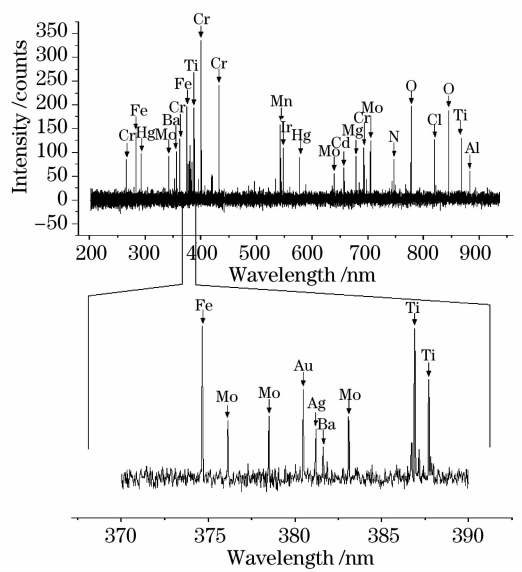


图 2 煤燃烧烟气的 LIBS 光谱图

Fig. 2 LIBS spectrum of fume from coal combustion

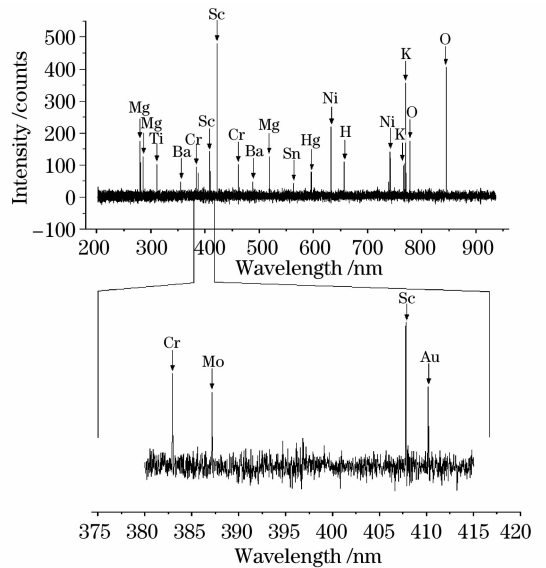


图 3 烟花爆竹燃烧后烟气的 LIBS 光谱图

Fig. 3 LIBS spectrum of fume from firecracker combustion

种类比燃放烟花后的烟气中的多,就同种金属而言,其谱线强度也不相同,这是因为不同物质燃烧所产生烟气中的重金属元素的含量和种类有很大的区别。另外,通常而言燃煤中的 Mn, Cr, Ti 等的元素的质量分数都要小于 0.1%,从单次激光脉冲激发实验所获得的 LIBS 光谱图(图 2)来看,其谱线强度的信噪比还相当明显,说明该方法具有较高的检测灵敏度。

3.2 定标研究

烟气中微量元素的特征谱线选定之后,还需对其进行标定,确定谱线强度与该元素含量之间的关系,以便通过谱线强度获取烟气中该种痕量重金属

元素的浓度。由于配置重金属元素含量不同的烟气样品相对难度大一些,因此以烟气中常见的重金属元素 Pb 为对象,配置 Pb 含量不同的固体样品进行定标实验。

对 Pb 质量分数分别为 0.1%、0.5%、1%、2%、3%、5% 等固体样品开展 LIBS 探测研究后,可以得到如图 4 所示的 Pb 特征谱线(405.8 nm)附近的光谱图。可以看出,随着 Pb 元素浓度的增加,谱线 405.8 nm 的强度也相应增加,其它位置的谱线基本不变。

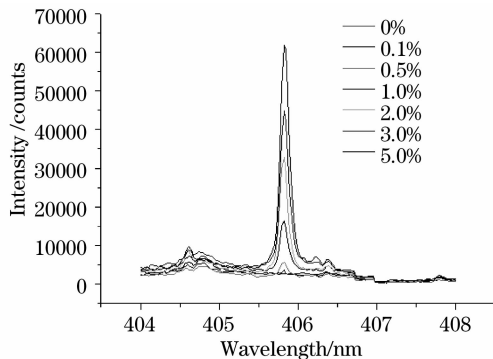


图 4 含 Pb 量不同样品的 LIBS 光谱图

Fig. 4 LIBS spectra with different Pb concentrations

分别以 Pb 元素浓度和谱线峰值强度作为横坐标和纵坐标,得出的谱线 Pb 的 405.8 nm 的定标曲线如图 5 所示。通过该定标曲线能够对未知 Pb 浓度的样品进行定量分析。可以看出,定标曲线基本上呈线性关系,且其线性拟合相关度值为 0.987。采用该定标曲线,可以对含未知 Pb 浓度固体样品进行定量分析。

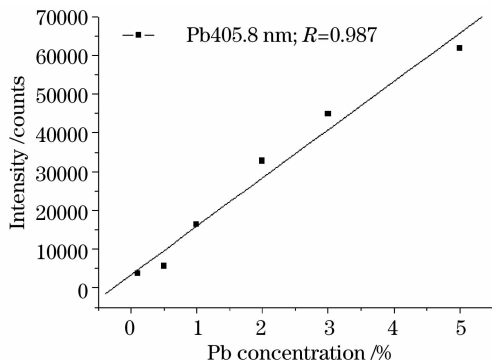


图 5 Pb 405.8 nm 的定标曲线

Fig. 5 Calibration curve of Pb 405.8 nm

4 结 论

1) 对煤燃烧烟气和燃放烟花后的烟气进行了 LIBS 实验,定性分析出了烟气中的多种重金属元素,说明 LIBS 技术能够实现烟气的多元素同时测量;2) 对含 Pb 元素的固体样品的进行了定标研究,结果说明 LIBS 技术能够实现对特定元素的定量分析;3) 从目前的工作来看,LIBS 作为一种新型的物质成分检测手段,能够应用于烟气中重金属元素的检测,但还需要开展针对烟气样品的重金属定标研究工作。

参 考 文 献

- 1 R. Noll, H. Bette, A. Brysch *et al.*. Laser-induced breakdown spectrometry — Applications for production control and quality assurance in the steel Industry [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(6): 637~649
- 2 B. Salle, D. A. Cremers, S. Maurice *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, **60**(4): 479~490
- 3 Q. Sun, M. Tran, B. W. Smith *et al.*. Zinc analysis in Human Skin by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Talanta*, 2000, **52**(1): 293~300
- 4 G. A. Lithgow, A. L. Robinson, S. G. Buckley. Ambient measurements of metal-containing PM_{2.5} in an urban environment using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**: 3319~3328
- 5 J. E. Carranza, B. T. Fisher, G. D. Yoder *et al.*. On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**: 851~864
- 6 R. Yoshiie, Y. Yamamoto, S. Uemiya *et al.*. Simple and rapid analysis of heavy metals in sub-micron particulates in flue gas [J]. *Powder Technology*, 2008, **180**: 135~139
- 7 Wu Jinqian, Zhang Wenyan, Shao Xiuqin *et al.*. Simulated body fluid by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(3): 445~448
吴金泉, 张文艳, 邵秀琴等. 利用激光击穿光谱探测模拟体液 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(3): 445~448
- 8 Li Jie, Lu Jidong, Xie Chengli *et al.*. Investigation on the delay time of coal experiment by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(4): 736~739
李捷, 陆继东, 谢承利等. 激光感生击穿煤质实验中延迟时间的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(4): 736~739
- 9 Song Yizhong, Li Liang. Time distribution of the continuum radiation in the plasma induced by laser ablating Al [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(4): 404~409
宋一中, 李亮. 激光诱导 Al 等离子体连续辐射的时间分布. *光学学报*, 2001, **21**(4): 404~409
- 10 <http://physics.nist.gov>.