

石墨富集方式下水中痕量元素铅的激光诱导 击穿光谱测量

王春龙 刘建国 赵南京* 石 焕 鲁翠萍 刘立拓 马明俊 章 炜 陈 东 张玉钧 刘文清

(中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 利用中心波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器作为激发光源,以高分辨率、宽光谱段的中阶梯光栅光谱仪和增强型电荷耦合器件为谱线分离与探测器件,在石墨富集的方式下测量并分析了水中铅元素的激光诱导击穿光谱特性。实验中以铅的 405.78 nm 特征谱线作为分析线,研究了水中铅元素的时间衰减特性,确定了最佳延迟测量时间为 900 ns,门控测量宽度为 1600 ns,通过对不同浓度的含铅样品进行测量,给出了铅元素的标定曲线,并计算得到铅元素质量浓度的检测限约为 0.0665 mg/L。以碳为内标元素有效地消除光谱不稳定性对分析结果的影响,提高了被分析元素的检测限和稳定性。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;水污染;重金属;铅;石墨

中图分类号 O657.3 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.1115002

Enrichment of Trace Lead in Water with Graphite and Measurement by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Wang Chunlong Liu Jianguo Zhao Nanjing Shi Huan Lu Cuiping Liu Lituo
Ma Mingjun Zhang Wei Chen Dong Zhang Yujun Liu Wenqing

(Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract The spectroscopy emission characteristics of trace heavy metal lead in water enriched with graphite is studied based on laser induced breakdown spectroscopy technique. With a 1064 nm wavelength Nd:YAG laser as excitation source, the echelle spectrometer and an intensified charge coupled device are used for spectral separation and high sensitive detection with high resolution and wide spectral range. The characteristic spectral line of 405.78 nm with detection delay time 900 ns and gate time 1600 ns is selected for lead in the experiment. The calibration curve of Pb is plotted based on the different concentration measurement results, and the limit of detection with 0.0665 mg/L is obtained for Pb in water. Carbon as the internal standard element effectively eliminates the spectral instability of the analytical results, and the detection limits and stability are improved.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; water pollution; heavy metal; lead; graphite

OCIS codes 300.6365; 140.3440; 350.5400; 300.2140; 300.6210

1 引言

铅是一种积累性金属毒物,易被肠胃吸收,通过

血液影响酶和细胞的新陈代谢。摄入过量的铅将严重影响人体健康,会引起贫血、神经机能失调和肾损

收稿日期: 2011-06-30; 收到修改稿日期: 2011-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(60908018)和国家重大科技专项(2009ZX07527-007,2009ZX07420-008)资助课题。

作者简介: 王春龙(1979—),男,博士研究生,主要从事水体重金属元素测量技术方面的研究。

E-mail: clwang@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘建国(1968—),男,博士,研究员,主要从事环境污染光学监测新技术、目标散射特性及遥感监测技术等方面的研究。E-mail: jgliu@aiofm.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

伤^[1]。对水中有毒重金属元素铅的检测主要有电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP/AES)、X射线荧光光谱(XRF)、火焰原子吸收光谱(FL/AAS)、石墨炉原子吸收光谱(GF/AAS)、旋转圆盘电极原子发射光谱(RDE/AES)和激光诱导击穿光谱(LIBS)等方法^[2],由于LIBS方法具有分析简便、快速和无需样品预处理等优点,随着激光技术的发展,LIBS技术被越来越广泛地应用于水、土壤和空气污染监测等领域,正发展成为一种极具应用前景的物质成分检测技术。

目前,对于LIBS技术的应用,元素的检测限有待进一步提高,众多研究的重点主要集中在改进采样或富集方式上^[3]。以铅元素为例,吴江来等^[4]在 $Pb(NO_3)_2$ 液柱后表面击穿采样,相比于前表面采样减小了空气中氧元素对测量的影响,但溅射和强吸收明显,只能探测到50 mg/L的光谱信号,D. M. Diaz Pace等^[5]通过加入CaO生成 $Ca(OH)_2$ 的方式使液体样本快速固化,风干后制成压片进行检测,虽将检测限减小到了20 mg/L,但检测结果中引入了无法扣除的基体效应的影响,不能直接反应原始样本的组分含量,加拿大的S. L. Lui等^[6]将LIBS和激光诱导荧光(LA-LIF)相结合,赵芳等^[7]采用纯铝棒进行电化学沉积,分别获得35 $\mu\text{g/L}$ 和0.5 $\mu\text{g/L}$ 的最优检测结果,但和双脉冲方法^[8]一样,都存在系统复杂、设备昂贵、运行费用高和不易携带等问题。部分研究人员采用滤纸富集^[9]、软木塞富集^[10]等方式对其他水中重金属元素进行了LIBS测量研究,但由于基体较软,内标元素不稳定,检测限和稳定性都有待提高。

本文以石墨富集的方式对水中痕量元素铅进行测量分析,旨在提高LIBS技术应用于水中痕量元素分析的检测限,同时克服液柱、水幕采样的溅射、波动和强吸收,避免双脉冲、LA-LIF组合设备的昂贵,测量系统简单、灵敏度高,内标元素稳定,样品制备快速,可重复使用,价格低廉^[11~15]。

2 实验系统

采用中心波长为1064 nm的Nd:YAG激光器为光源,单脉冲能量140 mJ,脉冲宽度6 ns,激光束经焦距为100 mm的透镜后作用在待测样品表面,产生的激光等离子体光谱信号经焦距为50 mm的石英透镜耦合至光纤,传输至光谱仪完成光谱的分光与探测。其中,采用英国Andor公司Mechell 5000型光谱仪,其测量波长范围为200~975 nm,

分辨率为0.02 nm,采用英国Andor公司iStar型,1024 pixel \times 1024 pixel的增强型电荷耦合器件(ICCD)为探测器,延时器为DG535(美国斯坦福SRS延迟/脉冲信号发生器),用于延迟时间及控制探测器门控宽度。样品置于程控二维旋转工作台上,按预定轨迹实现无重复采样打点,以保证样品测量的均匀性和稳定性,如图1所示^[16]。

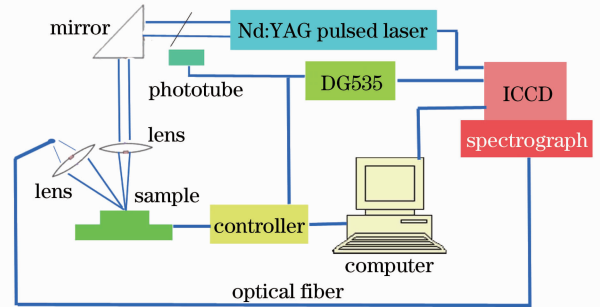


图1 实验系统原理框图

Fig. 1 Schematic diagram of experiment setup

样品制备方法:使用电子天平称取分子量为331.21的 $Pb(NO_3)_2$ 固体15.988 mg溶于100 mL二次蒸馏纯净水中充分溶解制成质量浓度为100 mg/L的母液。取适量母液按不同比例进行稀释配制质量浓度为50, 25, 12.5, 10, 7.5, 5, 2.5, 1.25, 0.625, 0.3125和0.156 mg/L的铅水溶液样本各25 mL。石墨基底选择固定碳质量分数为99.99%的高纯石墨,所含微量杂质(Ca, Mn和V等),不会对Pb, Cr, Cd, Cu和Zn等重金属含量的测量产生明显影响,外形制成带凹槽的圆饼型(内直径为18 mm,深度为5 mm,外直径为25 mm,高度为9 mm),以保证每个样品将体积为1.27 mL的待分析溶液均匀富集到石墨基底表面,将样本置于专用蒸干炉中加热3 min蒸干,备用。

3 实验测量与结果分析

3.1 光谱测量

实验中记录水体样品在200~800 nm波长范围内的激光等离子体发射光谱,Pb元素的原子谱线主要分布在357~417 nm之间,主要有357.27, 363.96, 367.15, 368.35, 373.99, 401.96, 405.78和406.21 nm。其中灵敏度较高的3根谱线分别是363.96, 368.35和405.78 nm。在延时和不同浓度的实验中405.78 nm处的特征发射谱线首先出现,其强度始终高于其他特征发射谱线,基本不受石墨基体元素的特征谱线干扰,故实验中优先选取铅的(PbI:405.78 nm)特征谱线进行分析。图2为被测

样品在 357~417 nm 波段内的全光谱和 363.96, 368.35 和 405.78 nm 处的典型光谱, 可见用样品测量光谱信号减去石墨基体光谱信号, 可以有效消除中阶梯光栅光谱仪的光谱分光与探测硬件特性引起

的基线起伏和石墨中与测量无关的微量 Ca 和 Mn 特征谱线信息, 从而得到只包含待测样本信息的相对纯净的光谱信号。

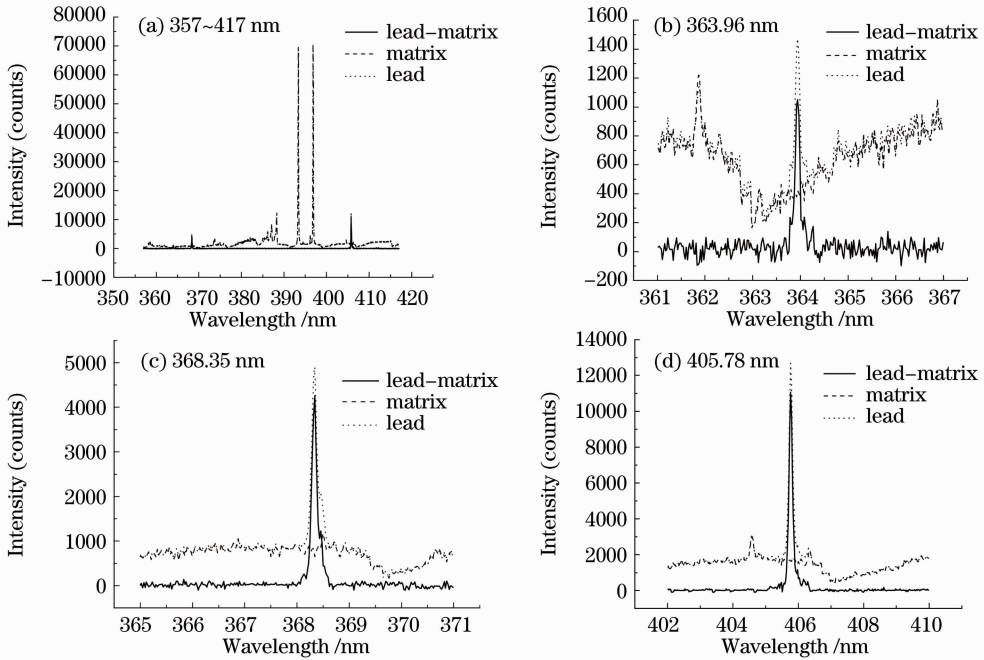


图 2 含铅样品与石墨基体在 357~417 nm 波长范围内的激光等离子体发射光谱

Fig. 2 Plasma emission spectra of lead and matrix within the range of 357~417 nm

根据激光等离子体发射光谱形成机制, 连续背景辐射在初始阶段很强, 特征原子谱线被湮没, 它们都随着时间的推移迅速衰减, 但由于特征谱线衰减的速度较慢, 从而通过选择恰当的延迟时间和门宽, 可以得到信噪比好、测量更精确的特征谱线。每种元素的衰减特性不同, 需通过实验来确定。固定门宽为 100 ns, 改变延时时间, 绘制铅 (PbI: 405.78 nm) 的延时衰减特性曲线如图 3 所示。

大, 之后强度随时间成指数衰减, 2500 ns 以后衰减迅速, 这与等离子体信号的产生湮灭过程是一致的。固定最佳探测延迟时间为 900 ns, 改变门宽, 绘制信背比 (SBR) 和探测器门控宽度关系如图 4 所示, 确定最佳探测器门控宽度为 1600 ns。

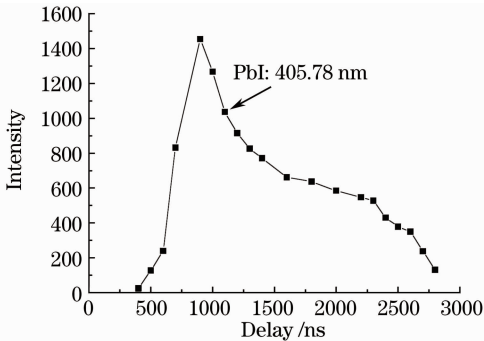


图 3 PbI 的延时衰减特性

Fig. 3 Decay characteristic for PbI spectral line

在延时 400 ns 以内无法识别铅元素的特征谱线, 信号强度在延迟时间为 900 ns 时达到最大值, 在 400~900 ns 之间强度随时间的增加而迅速增

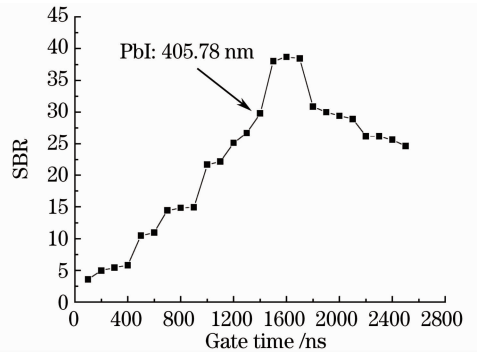


图 4 铅元素 (405.78 nm) 的信背比随门宽的变化关系

Fig. 4 SBR of Pb (405.78 nm) line versus gate time

3.2 定量分析

当 LIBS 等离子体满足局部热平衡时, 谱线强度 I 与样品中被激发元素浓度 C 之间的简化关系为

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

其中 a 是实验常数, 它与激光能量、样品的均匀性及

几何特性、实验系统的光学效率等有关; C 是被激发元素的原子数浓度; b 是分析元素浓度的函数, $b = b(C)$, 取值一般为 $0.5 \sim 1.0$, 当等离子体发射光谱的谱线无自吸收现象时, 即薄等离子体时, 可取 $b = 1$, 即谱线强度与浓度成正比。图 5 为 Pb 的谱线强度和以 C 为内标元素的归一化强度随样品浓度的

变化关系, 其中 A 和 B 分别为拟合曲线的截距和斜率, 实验中累加 20 个激光脉冲以减小测量过程中由于激光能量不稳定性对分析结果的影响。可见以 C 为内标元素归一化后元素谱线强度与浓度之间的线性相关系数由 0.9920 提高至 0.9966。

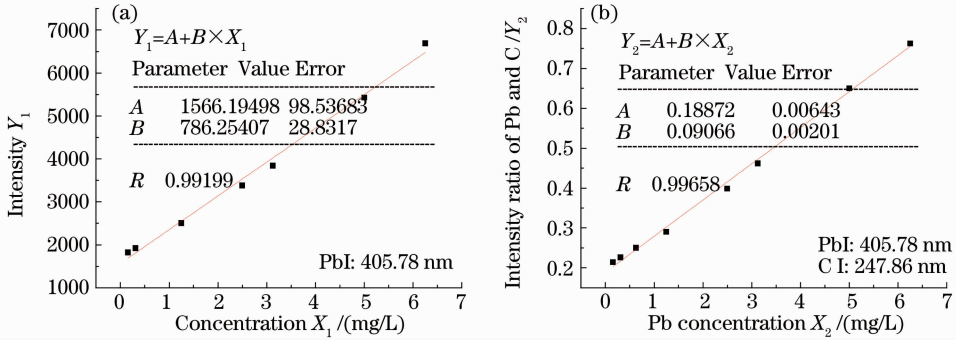


图 5 Pb 的 LIBS 谱线强度随浓度的变化关系

Fig. 5 Relationship between LIBS intensity of lead and concentrations

设定 Pb 元素的检测限为^[17,18]

$$C_L = \frac{KS_b}{M}, \quad (2)$$

式中 $K=3$, S_b 为测量背景的标准偏差, M 为拟合曲线的斜率。由图 5(a) 的拟合分析数据可得到 $M = 786.25407$, $S_b = 28.8317$, 由 (2) 式得到 $C_L = 0.1100$ mg/L; 由图 5(b) 中 CI: 247.86 nm 为内标元素时, $M = 0.09066$, $S_b = 0.00201$, 计算得 $C_L = 0.0665$ mg/L。因此可见, 以 C 为内标元素较好地消除了测量过程中信号不稳定性对分析精度的影响, 有效地提高了被分析元素的检测限。

4 结 论

以石墨富集的方式有效地实现了水中痕量金属元素铅的 LIBS 测量与特性分析。研究表明, 石墨基体可以实现以铅为代表的水中痕量金属元素的富集, 其中 C 作为内标元素能够有效地消除光谱不稳定性对分析结果的影响, 提高了被分析元素的检测限, 并具有较好的稳定性; 在石墨富集方式下, 铅元素的最佳延迟探测时间为 900 ns, 门控测量宽度为 1600 ns, 铅元素的最低检测限可达 0.0665 mg/L。

参 考 文 献

- 1 Chen Qiusheng, Meng Zhaofang. The development of the detection of lead in water[J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2008, **25**(3): 66~68
- 陈秋生, 孟兆芳. 水中铅的测定方法研究进展[J]. *微量元素与健康研究*, 2008, **25**(3): 66~68
- 2 M. S. Cheri, S. H. Tavassoli. Quantitative analysis of toxic

- metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Opt.*, 2011, **50**(9): 1227~1233
- 3 A. S. Alsumli. Water Analysis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)[D]. Kingdom of Saudi Arabia Ministry of Higher Education King Saud University, Saudi Arabia, 2008. 5~25
- 4 Wu Jianglai, Fu Yuanxia, Li Ying *et al.*. Detection of metal ions in water solution by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(9): 1979~1982
- 吴江来, 傅院霞, 李颖等. 水溶液中金属元素的激光诱导击穿光谱的检测分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(9): 1979~1982
- 5 D. M. Díaz Pace, C. A. D' Angelo, D. Bertucceui *et al.*. Analysis of heavy metals in liquids using laser induced breakdown spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, **61**(8): 929~933
- 6 S. L. Lui, Y. Godwal, M. T. Taschuk *et al.*. Detection of lead in water using laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, **80**(6): 1995~2000
- 7 Zhao Fang, Zhang Qian, Xiong Wei *et al.*. High sensitive detection of trace heavy metals in water by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **33**(3): 137~140
- 赵芳, 张谦, 熊威等. 水中痕量重金属激光诱导击穿光谱高灵敏检测[J]. *环境科学与技术*, 2010, **33**(3): 137~140
- 8 Zhang Qian, Xiong Wei, Chen Yuqi *et al.*. Rapid measurement of trace mercury in aqueous solutions with optical-electrical dual pulse LIBS technique[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(2): 521~524
- 张谦, 熊威, 陈钰琦等. 用光电双脉冲 LIBS 技术快速测量水中痕量汞元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, **31**(2): 521~524
- 9 Wu Jinqun, Chang Liang, Liu Linmei *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of metals in solution with filter paper[J]. *Applied Laser*, 2010, **30**(4): 340~343
- 吴金泉, 常亮, 刘林美等. 基于滤纸富集技术的 LIBS 污水检测[J]. *应用激光*, 2010, **30**(4): 340~343
- 10 Z. Chen, H. Li, M. Liu *et al.*. Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown

- spectroscopy using wood slice substrates[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, **63**(1): 64~68
- 11 Zhang Qian, Xiong Wei, Zhao Fang *et al.*. Monitoring of heavy metals pollution of water by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **32**(12D): 98~101
张 谦, 熊 威, 赵 芳 等. 水环境重金属污染的激光诱导击穿光谱监测[J]. *环境科学与技术*, 2009, **32**(12D): 98~101
- 12 Jiang Chenyu, Zhang Guizhong, Fu Rao *et al.*. Investigation on rapid detection of lead by LIBS based on common spectrograph [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(6): 1652~1656
姜琛昱, 张贵忠, 傅 饶 等. 基于常规组合光谱仪下的 LIBS 快速铅检测研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(6): 1652~1656
- 13 Dong Meirong, Lu Jidong, Li Jun *et al.*. Properties of laser-induced breakdown spectroscopy between liquid steel and solid steel[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(1): 0130002
董美蓉, 陆继东, 李 军 等. 液相和固相钢铁的激光诱导击穿光谱特性[J]. *光学学报*, 2011, **31**(1): 0130002
- 14 Li Ping, Lu Jidong, Xie Chengli *et al.*. Influence of moisture on plasma characters of laser-induced pulverized coal[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 828~832
李 婷, 陆继东, 谢承利 等. 水分对激光诱导煤粉等离子体特性的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(4): 828~832
- 15 Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 577~581
许洪光, 管士成, 傅院霞 等. 土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿光谱[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 577~581
- 16 Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing *et al.*. Influence of laser energy and repetition rate on characteristic of laser-induced soil plasmas[J]. *Chinese J. Lasers*, 20011, **38**(2): 0215002
鲁翠萍, 刘文清, 赵南京 等. 激光能量及重复频率对土壤等离子体特性的影响[J]. *中国激光*, 20011, **38**(2): 0215002
- 17 Wang Jiasheng, Qiao Dongpo, Lu Yunzhang *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy in rocks by using intensity normalization method [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 225~230
汪家升, 乔东坡, 陆运章 等. 强度归一化法定量分析岩石激光诱导击穿光谱[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 225~230
- 18 Li Jie, Lu Jidong, Lin Zhaoxiang *et al.*. Experimental analysis of spectra of metallic elements in solid samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(11): 2882~2887
李 捷, 陆继东, 林兆祥 等. 激光诱导击穿固体样品中金属元素光谱的实验研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(11): 2882~2887

栏目编辑:李文喆