

液体射流激光击穿光谱检测重金属研究

闫 静 丁 蕾* 葛琳琳 王颖萍 郑海洋 方 黎

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 安徽 合肥 230031)

摘要 基于自行研制的新型液体射流的激光诱导击穿光谱(LIBS)实验装置,研究了实验条件(如积分延时、激光能量等)对金属 LIBS 谱线强度的影响。实验获取了 $K_2Cr_2O_7$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 和 $CdBr_2$ 水溶液样品在 532 nm 激光激发下的等离子体发射光谱,标识了 Cr、Pb 和 Cd 等重金属元素的特征谱线,获得 Cr、Pb、Cd 的探测限约为 0.32、15.6、57.6 mg/L,展示了液体射流 LIBS 用于水体中重金属快速检测的能力。

关键词 光谱学;液体射流;激光诱导击穿光谱;重金属;探测限

中图分类号 O433 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0215001

Research about Analysis of Heavy Metals in Liquid Jet by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Yan Jing Ding Lei Ge Linlin Wang Yingping Zheng Haiyang Fang Li

(Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract The effects of the experimental conditions (integration delay, laser energy and so on) on the strength of metal LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) spectra are investigated using a self-developed new liquid jet by LIBS. The plasma emission spectra of $K_2Cr_2O_7$, $Pb(NO_3)_2$ and $CdBr_2$ aqueous solutions at 532 nm laser excitation is obtained. And the characteristic spectral lines of toxic metals Cr, Pb and Cd are identified. It is found that the detection limits of Cr, Pb and Cd are respectively about 0.32, 15.6 and 57.6 mg/L. The results unfold the rapid detection capability of the liquid jet by LIBS on toxic metal in water.

Key words spectroscopy; liquid jet injection; laser-induced breakdown spectroscopy; heavy metal; detection limit

OCIS codes 300.6170; 300.2140; 300.6365; 260.3910

1 引 言

随着社会的发展和经济持续快速的的增长,热电厂、冶炼业、电镀业、化工业等^[1]工业排放的废水中含有大量重金属如铬(Cr)、铅(Pb)、镉(Cd)等对环境与人类的危害日益明显,重金属的检测越来越受到人们的重视。

检测水体中重金属的传统方法有原子吸收光谱(AAS)^[2]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等,这种非在线测量过程耗费高、耗时长,并且需要对样品

进行预处理。而在环境污染的监测应用上急需一个分析工具检测废水中的重金属含量,且准确、迅速、无需任何样品制备。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术^[3]就具有这些独特优势,从而使得光谱化学工作者积极探索 LIBS 在各种领域中重金属污染定量监测方面的应用。Fichet 等^[4]比较了 LIBS 与感应耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)两种检测水中重金属的技术,得出 LIBS 技术具有快速检测的优越性。近几年来,LIBS 技术在气体^[5]、固体^[6,7]、液体^[8,9]样

收稿日期: 2011-08-31; 收到修改稿日期: 2011-10-19

基金项目: 中国科学院合肥物质科学研究院院长基金(Y03AG21136)资助课题。

作者简介: 闫 静(1986—),女,硕士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱方面的研究。

E-mail: yanjinghappy618@163.com

导师简介: 方 黎(1964—),男,博士,研究员,主要从事环境光谱在环境污染痕量检测方面的研究。

E-mail: fangli@aiofm.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: dinglei@aiofm.ac.cn

品等不同领域都取得了一些研究成果。

水溶液中重金属的 LIBS 检测技术已经发展了多种进样技术,如液体喷射进样技术^[10]、液体静态液面^[11]、液体雾化^[12]以及微滴^[13]注入进样技术等。Yaroshchyk 等^[14]比较了液体喷射进样和液体静态液面两种进样方式情况下水溶液中金属的 LIBS,实验结果表明在液体喷射进样条件下样品的金属信号激发率高于静态液面。常亮等^[15]也采用竖直喷流(口径0.5 mm),初步确定了四种元素 Cd、Fe、Al、Ph 在该模式下的探测限分别为 206、147、61、200 mg/L。吴江来等^[8]对竖直流动的金属盐溶液进行 LIBS 分析,初步确定了 Pb 和 Cu 元素的探测限,分别为 50 mg/L 和 31 mg/L。

这些研究在技术上各有千秋,但都有一些不完善的地方,如激光脉冲作用到静态液面产生的振荡波导致液面的强烈晃动和泼洒,微滴进样技术需要精确的时序控制且命中率低。本课题组自行研制了一种新型液体射流 LIBS 实验装置,这套实验装置采用射流进样技术,具有以下几个特点:1) 采用

0.1 mm 或 0.2 mm 的进样口径,不仅能够保证液流平滑连续稳定输出,而且兼顾激光作用体积及击穿效率,从而获得更高的探测灵敏度;2) 该装置的信号接收系统采用球面反射镜,可以大体积汇集并反射信号光,光收集立体角增大,使接收光信号效率大大增强;3) 沿束流方向通入环境气体(空气或 N₂),能够减小射流的水雾溅射,保证球面反射镜表面的干净,信噪比也随之增大。

本文介绍了实验装置构成及实验条件的优化,考察了 K₂Cr₂O₇、Pb(NO₃)₂ 和 CdBr₂ 水溶液样品中 Cr、Pb 和 Cd 等重金属元素的 LIBS 谱线特征,获取了 Cr、Pb 和 Cd 三种重金属元素在水溶液中的探测限。实验结果表明,这种 LIBS 检测技术具有快速检测环境水体或工业废水中重金属的能力。

2 实验装置

自行研制的射流进样的 LIBS 实验装置由光源、进样系统、光信号接收系统组成,其工作原理如图 1 所示。

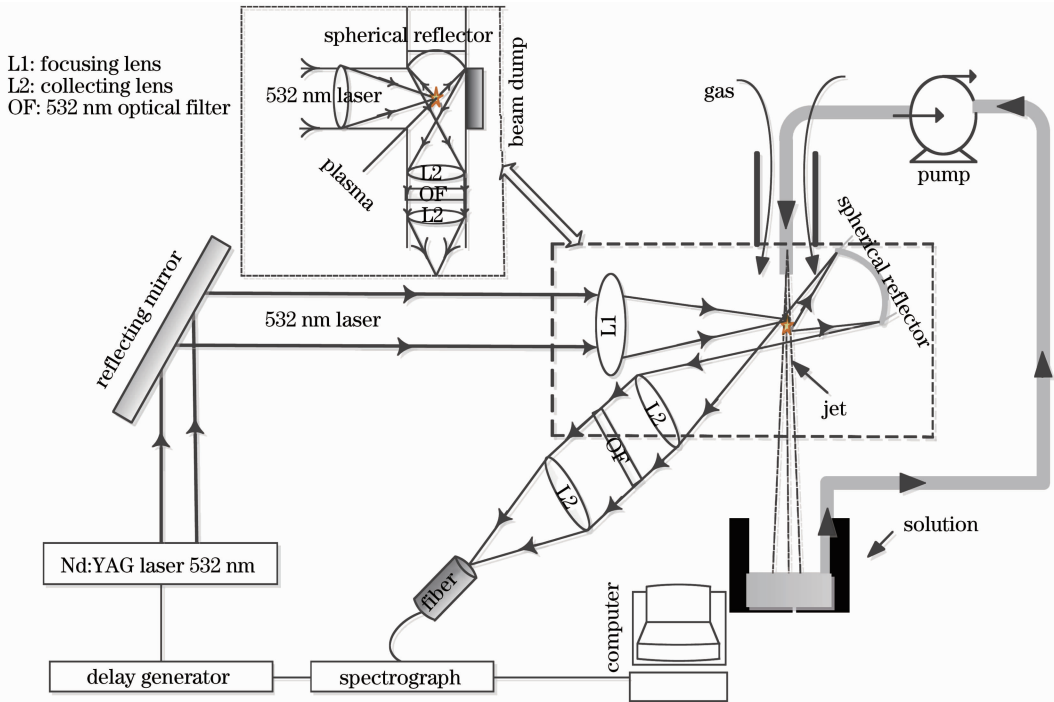


图 1 液体射流 LIBS 实验装置原理图

Fig. 1 Schematic experimental setup of liquid jet LIBS

从激光器出射的脉冲激光束先通过一个 45° 反射镜,然后经过一个焦距 $f=105$ mm 的平凸透镜聚焦到射流上,将样品射流瞬间击穿产生等离子体,其中处于激发态的金属原子或离子会发射出较强并且有特征波长的谱线,在与入射光束垂直的方向上,球

面反射镜收集等离子体的发射光谱信号,经过两个透镜传输,再通过光纤耦合进入双通道光谱仪,光谱仪与计算机相连,通过自行开发的计算机软件进行数据采集和存储,并控制系统工作参数,如信号采集的积分时间和积分延时等。下面简单介绍该实验装

置的三个主要部分。

2.1 光源

采用 Nd:YAG 调 Q 激光器作为激光光源,实验选用波长为 532 nm;该激光器一级抽运时单脉冲能量为 60 mJ,二级抽运时单脉冲能量最高为 120 mJ,激光频率可以调谐,实验能量采用 103 mJ、频率采用 2 Hz。

2.2 液体射流装置

样品采用射流进样技术,即待测液体通过细管与喷射泵相连,调节电压改变喷射液流速度,保证液流通过喷嘴后平滑连续稳定输出,其中喷嘴的结构与喷射液流的直径及速度密切相关。束流喷嘴是圆形,其内径为 0.1 mm 或 0.2 mm,接近光斑大小(光斑半径约为 0.15 mm),从而能够兼顾激光作用体积及击穿效率,达到更好的检测灵敏度,由于 0.1 mm 口径的束流管易堵塞,实验采用 0.2 mm 口径;流速可以控制在 5~42.4 m/s 之间。在束流周围利用一采样泵通入氮气(N₂)或采用环境空气,形成环状“气帘”,以减小液体溅射导致的球面反射镜反射率下降。

2.3 光信号接收系统

在与液体束流及入射光束垂直的方向上,距离约 20 mm 处,采用口径为 40 mm,焦距为 20 mm 的球面反射镜收集等离子体的发射光,光收集立体角^[16]约为 2.0sr,具有较高的光信号接受效率,好于大多数同类的装置^[8,10]。球面反射镜反射的等离子

体发射光经过一对中间插有 532 nm 滤光片的凸透镜组(直径为 25 mm,焦距为 31 mm)传输,再通过光纤准直透镜(口径 6 mm,焦距 8.7 mm)耦合到一双分岔光纤(每股的直径为 400 μm,数值孔径 NA=0.22)中,由两股光纤耦合进入双通道 CCD 光谱仪(AvaSpec-2048,荷兰 Avantes 公司)。

3 结果与分析

3.1 各样品元素的 LIBS 信号谱线的标识

在液体射流进样的 LIBS 实验装置上,对 K₂Cr₂O₇(0.1 g/L)、Pb(NO₃)₂(0.1 g/L)和 CdBr₂(1 g/L)水溶液样品进行实验,获得样品中 Cr、Pb 和 Cd 重金属元素的 LIBS 光谱图,根据美国国家标准技术研究院(NIST)^[17]的原子光谱数据库对三种元素的谱线进行了标识和比较,详见表 1。图 2 给出了三种样品中各重金属的谱线强度,其中样品 K₂Cr₂O₇、CdBr₂ 和 Pb(NO₃)₂ 溶液中重金属元素分别为 Cr(3.5 g/L)、Cd(32.6 g/L)和 Pb(6.3 g/L)。由 NIST 数据库与各元素的谱线强度图查得,在短波范围内,三种元素的离子线与原子线均有强峰,光谱仪第一通道在此波段亦有较强的响应,其中 Cr I(425.29 nm)、Cd I(360.40 nm)和 Pb I(405.66 nm)是最强峰,因此在分析三种样品溶液的 LIBS 光谱特性时,光谱线的选择是 Cr I(425.29 nm)、Cd I(360.40 nm)和 Pb I(405.66 nm)。

表 1 Cr、Pb 和 Cd 的谱线

Table 1 Spectral lines of Cr, Pb and Cd

Element	Experimentally observed/nm	NIST database/nm	Element	Experimentally observed /nm	NIST database /nm
Cr II	283.5	283.5629	Cr I	425.29	425.435
Cr II	284.19	284.202	Cr I	427.37	427.48
Cr II	284.88	284.892	Cr I	428.95	428.972
Cr II	312.47	312.494	Cd I	340.31	340.365
Cr II	313.14	313.206	Cd I	346.52	346.62
Cr I	357.79	357.869	Cd I	360.92	361.605
Cr I	359.23	358.433	Pb I	368.18	368.346
Cr I	360.4	360.533	Pb I	405.66	405.78

3.2 各样品实验参数的优化

为了能探测到质量较好的样品元素 LIBS 信号,实验对各种影响 LIBS 信号的因素进行了研究和考察,得到该 LIBS 系统的最佳参数,详见表 2。

其中,激光能量与积分延时是实验中影响 LIBS 信号最关键的两个因素。下面着重介绍 Cr 元素的 LIBS 信号随能量、延时的演化情况。

3.2.1 激光能量对 LIBS 信号的影响

激光能量的增加可以提高光斑的功率密度,使更多的样品被激发,从而有利于光谱信号的探测;但这也会使被击穿的射流有大量的水雾溅射,使信号抖动,降低光谱信号的质量。为了对激光能量进行优化,实验对不同能量下的 Cr 元素的 LIBS 信号强度进行了探测。图 3 给出了 Cr 元素谱线强度与激

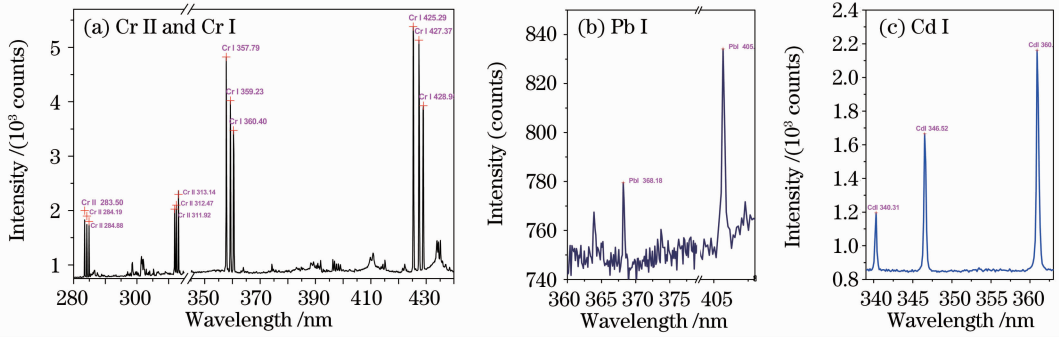


图 2 (a) Cr II,Cr I, (b) Pb I 和(c) Cd I 的 LIBS 信号

Fig. 2 LIBS spectra of (a) Cr II, Cr I, (b) Cd I and (c) Pb I

表 2 该系统中三种样品的最佳参数

Table 2 Best system parameters of three samples

Sample	K ₂ Cr ₂ O ₇	Pb(NO ₃) ₂	CdBr ₂
Repetition rate /Hz	2	2	2
Injection caliber /mm	0.2	0.2	0.2
Injection speed /(m/s)	30.39	30.39	30.39
Gas species	N ₂	N ₂	N ₂
Gas speed /(m/s)	49.06	49.06	49.06
Integral delay /μs	3	2	2.5
Integral time /ms	1.1	1.1	1.1

光能量之间的关系,由图可以看出,在实验室激光器的能量范围内,激光能量越高元素谱线信号强度越好。

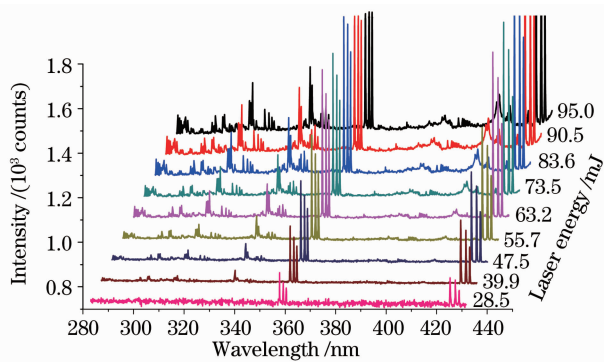


图 3 不同能量下 Cr 元素的 LIBS 谱线图

Fig. 3 LIBS spectra of Cr with different laser energies

3.2.2 积分延时对 LIBS 信号的影响

在等离子体形成初期,存在着大量相互之间作剧烈碰撞的电子和激发态离子、原子。电子和离子之间的强烈的复合运动产生很强的连续背景辐射,遮掩了特征光谱,影响信号的探测。因此,可以通过对时间分辨光谱的探测来避开等离子形成初期的强连续背景辐射,改善 LIBS 信号的信噪比,从而提高 LIBS 技术的检测能力。于是实验通过改变积分延时探测了 Cr 元素的 LIBS 谱线信号强度,结果如图 4 所示,该图给出了 Cr 元素谱线信号强度随积分

延时的演化,当延时小于 2 μs 时,信号表现为很强的连续背景,影响其 LIBS 信号的探测;随着延时的增加,等离子体温度降低,电子密度减小,背景信号逐渐变弱,此时分立的特征辐射逐渐占优势;当延时大于 3.5 μs 时,尽管连续背景较弱,但特征谱线强度亦减小。图 5 给出 Cr I(425.29 nm)和连续背景的信号峰值强度与积分延时的变化关系,其中连续背景信号是 LIBS 图中的等离子体连续辐射造成的,即图 4 中细窄的原子发射线下端的宽带包络形

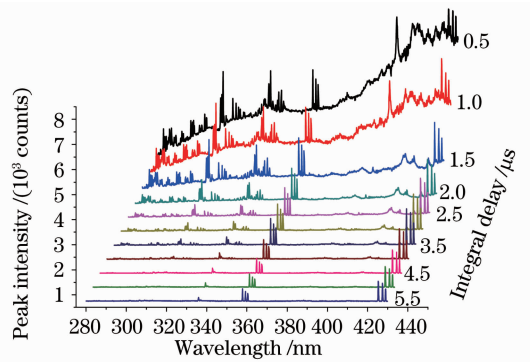


图 4 不同延时下 Cr 元素的 LIBS 谱线图

Fig. 4 LIBS spectra of Cr with different delays

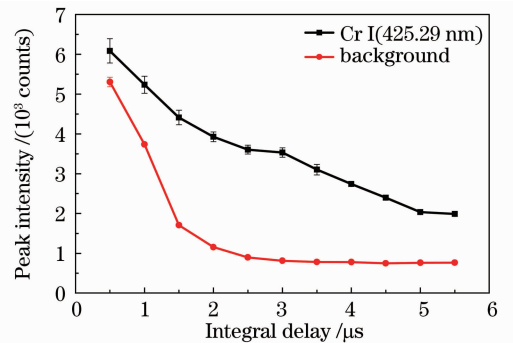


图 5 Cr I(425.29 nm)和连续背景的信号强度随积分延时的变化

Fig. 5 Variation of Cr I(425.29 nm) and background signal with time

状。结合图 4 和图 5,对于 Cr I(425.29 nm)的探测实验采用 3 μ s 的积分延时。

3.3 各样品中重金属离子的质量浓度分析

当样品质量浓度低时信噪比较差,但是由于未出现谱线自吸现象,所以质量浓度与强度是成正比关系的。关于该系统 LIBS 数据处理,以 Cr I(425.29 nm)数据为例,对其进行不同质量浓度的实验,得到其元

素谱线峰值平均和峰面积分别与质量浓度的标定曲线如图 6,其中拟合直线图当中的 Error bar 的来源一般是采用每组数据多次平均的标准偏差作为每个数据点的基本浮动,然而 LIBS 实验的信号抖动大,重复性不好,于是实验数据处理采取 Overlapping samples 得到的艾伦方差作为数据的浮动(即图中的 Error bar)。

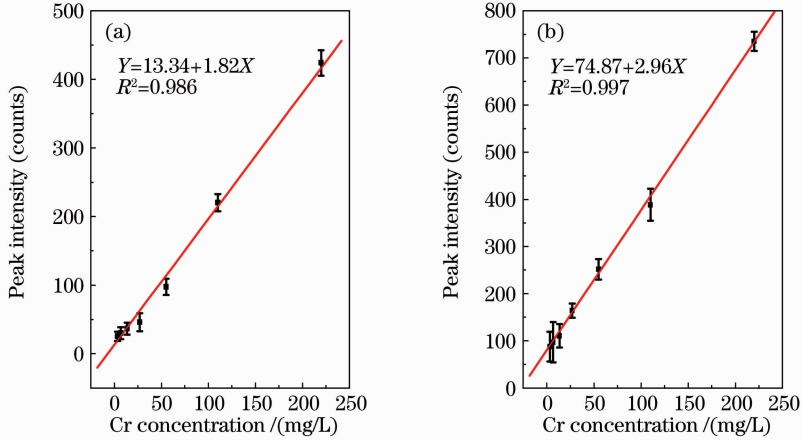


图 6 (a) Cr I(425.29 nm)峰值平均强度和(b)积分强度的质量浓度拟合曲线
Fig. 6 Calibrated curve for the atomic line Cr with (a) peak and (b) integrated intensity

从图 6 中可以看出,采用峰面积(七点法)拟合的线性相关度在 0.99 以上,比采用峰值强度方法好;另外采用峰面积方法,可以减少空白液的影响,并减小峰值的微小漂移,因此采用峰值面积法较好。采用此方法给出了 Pb 和 Cd 重金属元素质量浓度标定曲线,

如图 7 所示。利用 $f_{LOD} = 3\sigma/s$ (f_{LOD} 为探测限),其中 σ 为拟合曲线的标准偏差, s 为拟合的直线斜率,初步估计实验对样品溶液中 Cr I(425.29 nm)、Pb I(405.66 nm)和 Cd I(360.40 nm)的探测限分别为 0.32、15.6、57.6 mg/L,详见表 3。

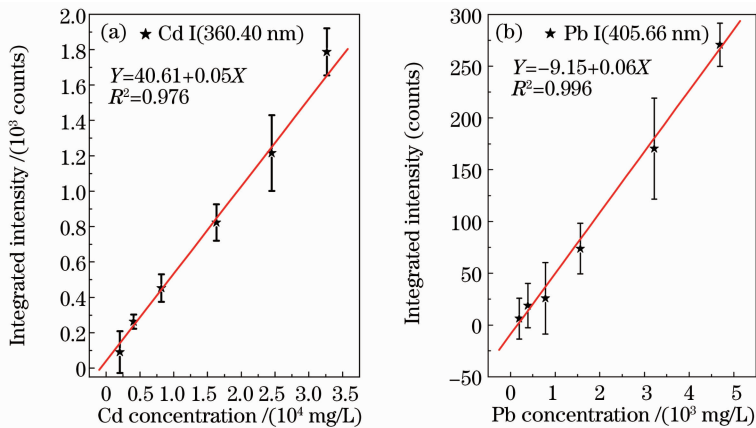


图 7 (a) Cd I(360.40 nm)和(b) Pb I(405.66 nm)谱线积分强度的质量浓度拟合曲线
Fig. 7 Calibrated curve for the atomic line (a) Cd and (b) Pb with integrated intensity

由表 3 可以看出,实验室结合液体射流进样的 LIBS 装置上所做出的 Cr、Pb 探测限比其他相关工作小组要好一些,其中 Cr 元素的探测限要低一个量级,Cd 元素的检测灵敏度还有待提高;与地表水环境质量标准(SWQS)V 类相比,只有 Cr 元素的检出限达到了标准量级。

4 结 论

自行研制的液体射流 LIBS 实验装置可以克服其他进样方式的一些不足,有效地提高液体中金属元素探测的灵敏度,获得较好的 Cr、Pb、Cd 三种重金属元素的探测限。虽然只有 Cr 元素的探测限达

表 3 Cr I (425.29 nm)、Pb I (405.66 nm)和 Cd I (360.40 nm)的探测限

Table 3 Limit of detection on Cr I(425.29 nm), Pb I (405.66 nm), and Cd I (360.40 nm)

Element	Wavelength /nm	σ	Limit of detection	Limit of detection	SWQSV ^[18] /(mg/L)
			(this work) /(mg/L)	(other works) /(mg/L)	
Cr I	425.29	0.3126	0.32	43 ^[8]	0.1
Pb I	405.66	0.31218	15.6	50 ^[14]	0.1
Cd I	360.4	0.9601	57.6	4 ^[19]	0.01

到 SWQS V 类标准的量级,但在工业废水等重污染水体的检测中具有应用能力,并在激光能量、光接收系统传输效率以及光谱仪灵敏度等方面还有提高检测灵敏度的潜力。

参 考 文 献

1 A. Turner. Marine pollution from antifouling paint particles[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, **60**(2): 159~171

2 J. Y. Cabon. Determination of Cd and Pb in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry with the use of hydrofluoric acid as a chemical modifier[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2002, **57**(3): 513~524

3 David A. Cremers, Leon J. Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[M]. New York: John Wiley & Sons, 2006. 19~22

4 P. Fichet, M. Tabarant, B. Salle *et al.*. Comparisons between LIBS and ICP/OES[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, **385**(2): 338~344

5 Ding Huilin, Gao Lixin, Zheng Haiyang *et al.*. Experimental investigation of atmosphere and water vapor with laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(1): 1~5

丁慧林, 高立新, 郑海洋等. 空气及水汽的激光诱导击穿光谱特性实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(1): 1~5

6 Lu Yunzhang, Wang Jiasheng, Li Weilin *et al.*. Quantitative analysis of Si and Mg in ore samples using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2109~2114

陆运章, 汪家升, 李威霖等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析矿石样品中 Si 和 Mg[J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2109~2114

7 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

8 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

9 Wang Chuanhui, Dai Lin, Zhang Xianyi *et al.*. Investigation on laser induced breakdown spectroscopy of AlCl₃ water solution[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(9): 1190~1194

王传辉, 戴 琳, 张先贇等. AlCl₃ 水溶液的激光诱导击穿光谱研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(9): 1190~1194

10 N. K. Rai, A. K. Rai. LIBS - an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **150**(3): 835~838

11 L. St-Onge, Elizabeth Kwong, Mohamad Sabsabi *et al.*. Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2004, **36**(2): 277~284

12 J. S. Huang, C. B. Ke, L. S. Huang *et al.*. The correlation between ion production and emission intensity in the laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets [J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2002, **57**(1): 35~48

13 C. Janzen, R. Fleige, R. Noll *et al.*. Analysis of small droplets with a new detector for liquid chromatography based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2005, **60**(7-8): 993~1001

14 P. Yaroshchyyk, R. T. S. Morrison, D. Body *et al.*. Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy; a comparison between liquid jets and static liquids [J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2005, **60**(7-8): 986~992

15 Chang Liang, Lin Zhaoxiang, Li Jie *et al.*. Analysis of metals in liquid by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(6): 1369~1372

常 亮, 林兆祥, 李 捷等. 溶液中金属元素的激光诱导击穿光谱[J]. *强激光与粒子束*, 2010, **22**(6): 1369~1372

16 A. Van Oosterom, J. Strackee. The solid angle of a plane triangle [J]. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, 1983, **30**(2): 125~126

17 National Institute of Standards and Technology. National Institute of Standards and Technology Atomic Spectroscopy[DB/OL]. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.

18 Chinese Surface Water Quality Standards. GB3838-2002 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002

中华人民共和国地表水环境质量标准. GB3838-2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002

19 N. E. Schmidt, S. R. Goode. Analysis of aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy of ion exchange membranes [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2002, **56**(3): 370~374

栏目编辑:李文喆