

含铅污泥中铅的激光诱导击穿光谱特性研究

余 洋 赵南京 王 寅 孟德硕 胡 丽 张大海 马明俊 刘建国 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器件和探测器件,研究了含铅污泥中铅的激光诱导击穿光谱特性。选取铅的特征谱线 Pb I 405.78 nm 为分析线,分别测量了 Pb I 405.78 nm 的谱线强度与信噪比随延时和门宽的变化关系,确定了最佳延时 $t_d=2.5 \mu\text{s}$,最佳门宽 $t_g=3.0 \mu\text{s}$ 。在局部热力学平衡近似下,选取铁在 360~441 nm 波长范围内的 13 条特征谱线,利用玻尔兹曼图,计算得出等离子体温度为 6934 K;对 Pb I 405.78 nm 其进行洛伦兹拟合,得到等离子体的电子密度为 $8.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。这些参数为进一步实现对含铅污泥的快速定量分析提供方法和技术支持。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 含铅污泥; 铅; 等离子体温度; 电子密度

中图分类号 O433.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.0715001

Research on the Characteristics of Lead Contained in Lead Slime by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Yu Yang Zhao Nanjing Wang Yin Meng Deshuo Hu Li Zhang Dahai
Ma Mingjun Liu Jianguo Liu Wenqing

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

Abstract The laser induced breakdown spectrum characteristic of lead contained in lead slime is studied with a 1064 nm wavelength Nd:YAG laser as the excitation source, a echelle spectrometer of high resolution and wide spectral range for spectral separation and a intensified charge coupled device for high sensitive detection. The characteristic spectrum line of Pb I 405.78 nm is selected as the analytical line, the relationship of spectrum intensity and signal to noise ratio of Pb I 405.78 nm varying with delay time and gate time are measured respectively. The optimum delay $t_d=2.5 \mu\text{s}$ and gate $t_g=3.0 \mu\text{s}$ are confirmed. Under the approximation of local thermal equilibrium, 13 characteristic spectrum lines of Fe within the wavelength range of 360~441 nm are choosed, the temperature of plasma calculated by the means of Boltzmann diagram is 6934 K, and the electron density of plasma gained by using Lorentz fitting on Pb I 405.78 nm is $8.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. These parameters provide a method and technical supports for fast quantitative analysis of lead slime.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; lead slime; lead; plasma temperature; electron density

OCIS codes 140.3440; 350.5400; 300.6210

1 引 言

含铅污泥是铅蓄电池生产过程中对污水处理后产生的一种固体废弃物^[1]。铅蓄电池是目前世界上

各类电池中生产量最大、使用途径最广的一种电池。据统计,在汽车、工业设施、电力、通信以及一些便携式工具中,铅蓄电池所消耗的铅达到全球铅总耗量

收稿日期: 2013-10-17; 收到修改稿日期: 2013-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(60908018,61378041)、国家 863 计划(2013AA065502)、中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(yg2012071)、安徽省杰出青年科学基金(1108085J19)

作者简介: 余 洋(1988—),男,博士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱应用方面的研究。E-mail: yyu@aiofm.ac.cn

导师简介: 赵南京(1976—),男,博士,研究员,主要从事激光光谱检测与分析方法等方面的研究。

E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn(通信联系人)

的 80%^[2]。铅蓄电池在生产使用过程中产生的含铅废物被列入《国家危险废物名录》(1998 年 7 月 1 日实施),属于危险废物,如不进行适当处理,会对大气、水体和土壤造成严重污染,最终影响人类的健康。

目前,固体废弃物的检测仍以现场采样、实验室分析方法为主,主要有:电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、分光光度计比色法、石墨炉式原子吸收光谱法(GFAA)、火焰式原子吸收光谱法(FLAA)等。因此,急需发展一种对固体废弃物中重金属快速的、现场的检测技术。

激光诱导击穿光谱(LIBS)^[3]经过几十年的发展,已广泛应用于钢材的多成分分析^[4-6]、生物气溶胶的探测和分类^[7]、对核反应堆的物质分析^[8]、空间探索^[9]以及土壤^[10-11]、水体^[12-15]、大气^[16]污染物质检测等许多领域,但并没有在固体废弃物方面展开研究。与目前常见的重金属检测手段相比,LIBS的突出优点在于分析时间短、所需样品量少、样品不需要预处理、可避免二次污染、能同时对多种元素进行在线分析等,因而 LIBS 技术在含铅污泥的检测方面的研究,能够为含铅污泥的快速现场检测提供方法和技术支持。

2 实验装置

采用输出波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器(法国 Quantel, Brillant 型)作为激发光源,单脉冲能量为 310 mJ(5 次测量单脉冲激光能量之间的相对标准偏差小于 0.5%),脉冲宽度为 10 ns,脉冲重复频率为 1 Hz。激光光束经焦距为 100 mm 的透镜会聚后作用在样品表面,产生的激光诱导等离子体信号经焦距为 100 mm 的石英透镜耦合至光纤,并传输至光谱仪实现光谱的分光与探测,探测前采用标准 Hg-Ar 光源(美国 Ocean Optics)对光谱仪进行波长定标,波长定标精度为 0.01 nm。四通道数字延时脉冲发生器 DG535 控制光谱信号采集的延时和门宽。光谱仪(英国 Andor, Mechell 5000 型)可测量的波长范围为 200~975 nm,分辨率为 0.1 nm,探测器为增强型电荷耦合器件(ICCD)(英国 Andor, i Star 型),像素为 1024 pixel × 1024 pixel。样品置于旋转的工作平台上,以避免样品测量的重复打点,实验系统原理图如图 1 所示。

实验中所用的含铅污泥取自某铅蓄电池厂,经自然风干、研磨、过筛(100 目)后,用电子天平称取

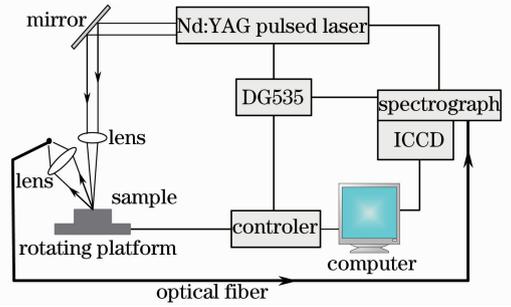


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

2.5 g,将其压制成直径为 30 mm、厚度为 2.6 mm 的圆饼状样品。

3 实验结果及分析

3.1 光谱测量

实验记录了样品在 240~850 nm 范围内的激光诱导等离子体光谱,铅的原子谱线主要分布在 280~410 nm 范围内的 283.31、287.33、357.27、363.96、367.15、368.35、373.99 和 405.78 nm 处。最终选取谱线发射强度较大、受基体元素影响较小的 Pb I 405.78 nm 为分析线。Pb 元素不易激发,选择较大的激光能量(310 mJ)进行测量。图 2 为样品在 404~424 nm 波段内的等离子体发射光谱。

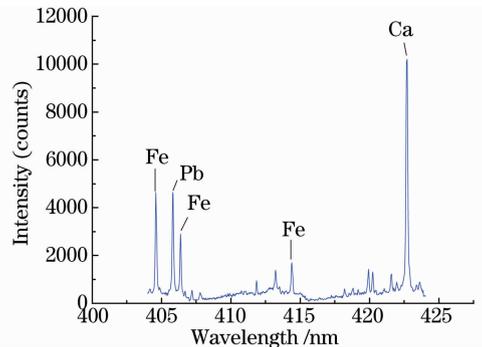


图 2 样品在 404~424 nm 波段内的等离子体发射光谱

Fig. 2 Plasma emission spectrum of sample within the wavelength range of 404~424 nm

3.2 延时特性

设置不同的延迟时间,对 Pb I 405.78 nm 进行测量,探测门宽 $t_g=0.5 \mu s$ 。在每个延迟时间下,测量了 5 组实验数据,并且每组实验数据是由 10 次激光脉冲累加而成,最终 Pb I 405.78 nm 的谱线强度和信噪比(SNR)随延迟时间的变化关系(选取 Pb I 405.78 nm 附近 405.19~405.42 nm 的光谱作背景)。

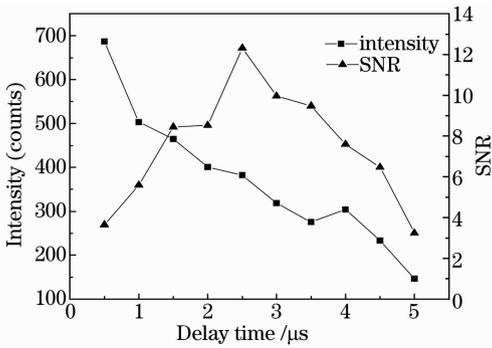


图3 Pb I 405.78 nm 的强度和信噪比随延时的变化

Fig. 3 Intensity and SNR of Pb I 405.78 nm versus delay time

在等离子体发射初期,由于韧致辐射,会出现等离子体中自由电子与离子碰撞后复合或自由电子被中性粒子俘获等情况,等离子体在这段时间会发射出较强的连续光谱,会影响元素的原子发射光谱的测量。连续背景光谱和特定元素的原子光谱的强度会随着延迟时间逐渐减弱,所以可以通过时间分辨的方法来减小连续背景光谱对原子发射光谱的影响,找到一个最佳的延迟时间,使得原子特定谱线的信噪比达到最大值。当延迟时间 $t_d = 2.5 \mu\text{s}$ 时,样品中 Pb I 405.78 nm 的信噪比最大。

3.3 门宽特性

在确定延迟时间 $t_d = 2.5 \mu\text{s}$ 的情况下,改变探测器的门宽,每个门宽条件下测量了 5 组实验数据,最终 Pb I 405.78 nm 的谱线强度为 5 次实验数据的平均值,得到了 Pb I 405.78 nm 的谱线强度和信噪比随门宽的变化关系,如图 4 所示。

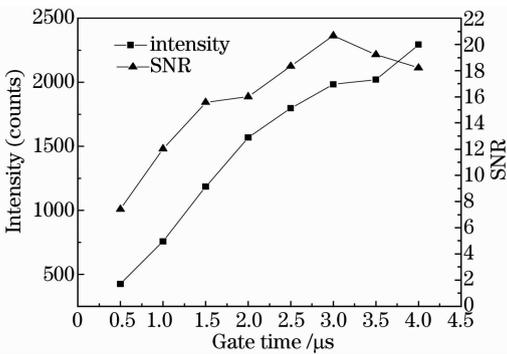


图4 Pb I 405.78 nm 的强度和信噪比随门宽的变化

Fig. 4 Intensity and SNR of Pb I 405.78 nm versus gate time

在延迟时间一定的情况下,增加探测器的门宽,元素的原子谱线的强度会增强,同时背景谱线的强度也会随之增强,但存在一个最佳的探测门宽,使得原子谱线与背景谱线的信噪比有一个最大值,此时最有利于原子谱线的测量与分析。由图 4 可知,最

佳的探测门宽 $t_g = 3.0 \mu\text{s}$ 。

3.4 等离子体参数

等离子体温度和电子密度是描述等离子体性质的两个重要的物理量,通过对它们的分析,能够了解含铅污泥的光谱特性。从微观上看,等离子体的温度越高,原子间的相互碰撞就越剧烈,电子密度也会越高,最终发射的原子谱线的强度也会更强,所以等离子体温度和电子密度最终会影响光谱测量的结果并且反映光谱特性。

在 LIBS 中,定量测量的理论依据是原子谱线的强度与待测样品中原子的浓度近似成线性关系,而此线性关系成立的前提条件是基于局部热平衡和光学薄等离子体假设(发射光谱不存在自吸收现象),等离子体温度和电子密度是判断两假设是否成立的计算公式中必不可少的两个物理量^[17]。

3.4.1 等离子体温度

假设等离子体处于局部热平衡状态,则原子谱线的强度可表示为

$$I = hcNgA/(\lambda Z)\exp(-E/kT), \quad (1)$$

式中 h 是普朗克常数, c 是真空中光速, N 是粒子数密度, g 是上能级的简并因子, A 是跃迁概率(爱因斯坦系数), λ 是谱线波长, Z 是配分函数, E 是上能级能量, k 是玻尔兹曼常数, T 为等离子体温度。对(1)式两边同时取对数,得到

$$\ln[I\lambda/(gA)] = -E/kT - \ln[Z/(hcN)]. \quad (2)$$

由(2)式可得 $\ln[I\lambda/(gA)]$ 与上能级 E 的函数关系,通过拟合直线的斜率 $1/kT$ 可得等离子体的温度。

在延迟时间 $t_d = 2.5 \mu\text{s}$ 的条件下,选取铁的 13 条原子谱线作为分析线,每条谱线的光谱强度为 5 次实验数据的平均值,绘制玻尔兹曼图,如图 5 所示。相应的 Fe 原子谱线的上能级能量、简并因子与跃迁概率的乘积 gA 由表 1 给出。

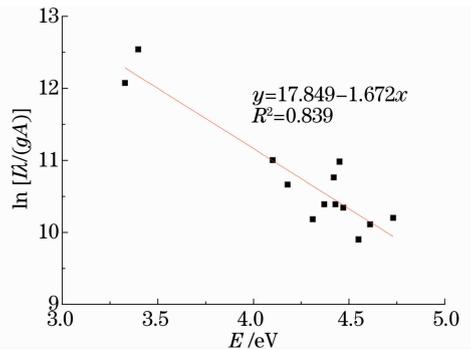


图5 Fe 的 13 条谱线的玻尔兹曼图

Fig. 5 Boltzmann diagram of 13 spectrum lines of Fe

表 1 用于确定玻尔兹曼温度的 Fe(I) 的参数

Table 1 Fe(I) parameters for Boltzmann temperature determination

λ / nm	E / eV	$gA / (10^8 \text{ s}^{-1})$
360.886	4.45	4.07
361.877	4.42	5.1
371.9	3.33	1.78
373.486	4.18	9.92
374.556	3.4	0.85
381.584	4.73	9.1
382.043	4.1	6.01
404.581	4.55	7.76
406.359	4.61	4.66
430.79	4.43	3.04
432.576	4.47	3.61
438.354	4.31	5.5
440.475	4.37	2.48

由图 5 可知,直线的斜率 $m = 1/kT = 1.672$, 计算得 $T = 6934 \text{ K}$ 。

3.4.2 电子密度

在 LIBS 等离子体光谱中,谱线的展宽机制涉及自然加宽、多普勒加宽以及斯塔克加宽,对线宽贡献最主要的是斯塔克加宽^[3],引起斯塔克效应的电场主要是由于电子之间的碰撞引起的,因此斯塔克加宽与电子密度有关。在延时 $t_d = 2.5 \mu\text{s}$ 的情况下,对 Pb I 405.78 nm 进行洛伦兹拟合,如图 6 所示。

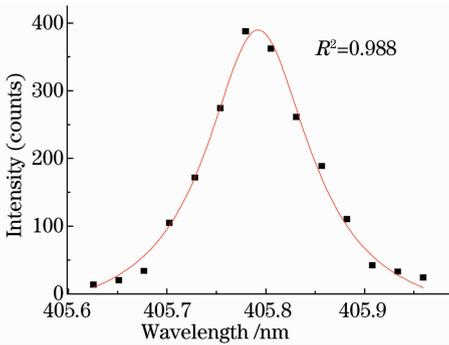


图 6 Pb I 405.78 nm 的洛伦兹拟合曲线

Fig. 6 Lorentz fitting curve of Pb I 405.78 nm

忽略离子展宽的作用,谱线的半峰全宽 (FWHM) $\omega_{1/2}$ 与电子密度 N_e 之间的关系式由 Singh 等^[18]给出,如下:

$$\omega_{1/2} \approx 2\omega \frac{N_e}{10^{16}}, \quad (3)$$

式中 ω 是电子碰撞参数(由 Griem^[19]给出), N_e 是等离子体中的电子密度。由 5 次实验数据拟合得到谱线的半峰全宽的平均值为 $\omega_{1/2} = 0.117 \text{ nm}$, Alonso-Medina^[17]给出了 Pb I 405.78 nm 在 $T =$

10^3 K , $N_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 条件下 $\omega_{1/2} = 0.141 \text{ nm}$, 由 (3)式计算得 $N_e = 8.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

4 结 论

研究了含铅污泥的 LIBS 测量,从分析线的选取、元素 Pb 的延时和门宽特性、等离子体的温度和电子密度的计算等方面进行分析,得到以下结论:1) 以 Pb I 405.78 nm 为分析线,确定了最佳延时 $t_d = 2.5 \mu\text{s}$,最佳门宽 $t_g = 3.0 \mu\text{s}$;2) 以铁的 13 条特征谱线为分析线,计算得出在最佳延时 $t_d = 2.5 \mu\text{s}$ 的情况下,等离子体的温度为 6934 K;3) 对 Pb I 405.78 nm 进行洛伦兹拟合,得到等离子体中的电子密度为 $8.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。获得了含铅污泥中元素 Pb 的 LIBS 特性,为进一步实现对含铅污泥的快速现场分析提供了方法和技术支持。

参 考 文 献

- Dong Yaling. Chemical Precipitation-Microfiltration Process for Treatment of Wastewater Containing Lead[D]. Tianjin: Tianjin University, 2004. 18-38.
- 董亚玲. 化学沉淀-微滤膜工艺处理铅蓄电池生产废水的研究[D]. 天津: 天津大学, 2004. 18-38.
- Gui Shuanglin. Study on Leaching Property of Lead Mud in Waste Lead-Acid Batteries and its Leaching Condition by Chloride Leaching[D]. Nanchang: Nanchang University, 2008. 1-6.
- 桂双林. 废铅蓄电池中铅泥浸出特性及氯盐法浸出条件研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008. 1-6.
- D A Cremers, L J Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 1-15.
- M Kraushaar, R Noll, H U Schmitz. Slag analysis with laser-induced breakdown spectrometry[J]. Appl Spectrosc, 2003, 57(10): 1282-1287.
- 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.
- Li Junxiang, Yang Youliang, Meng Fanwei, et al.. Matrix correction method used for liquid steel online quantitative analysis by LIBS[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(3): 031406.
- 李俊香, 杨友良, 孟凡伟, 等. 用于 LIBS 钢液在线定量分析的基体校正方法[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(3): 031406.
- J D Hybl, G A Lithgow, S G Buckley. Laser-induced breakdown spectroscopy detection and classification of biological aerosols[J]. Appl Spectrosc, 2003, 57(10): 1207-1215.
- A I Whitehouse, J Young, I M Botheroyd, et al.. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochim Acta B, 2001, 56(6): 821-830.
- A K Knight, N L Scherbarth, D A Cremers, et al.. Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration[J]. Appl Spectrosc, 2000, 54(3): 331-340.
- A S Eppler, D A Cremers, D D Hickmott, et al.. Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced

- breakdown spectroscopy [J]. Appl Spectrosc, 1996, 50 (9): 1175—1181.
- 11 Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, *et al.*. Measurement and analysis of copper in soil using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30 (11): 3132—3135.
鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤中铜元素的激光诱导击穿光谱测量分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30 (11): 3132—3135.
- 12 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38 (11): 1115002.
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 石墨富集方式下水中痕量元素 Pb 的激光诱导击穿光谱测量 [J]. 中国激光, 2011, 38 (11): 1115002.
- 13 Shi Huan, Zhao Nanjing, Wang Chunlong, *et al.*. Measurement of trace heavy metal zinc in water by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49 (1): 013003.
石 焕, 赵南京, 王春龙, 等. 应用激光诱导击穿光谱测量水体中痕量重金属锌 [J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49 (1): 013003.
- 14 Yan Jing, Ding Lei, Ge Linlin, *et al.*. Research about analysis of heavy metal in liquid jet by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(2): 0215001.
闫 静, 丁 蕾, 葛琳琳, 等. 液体射流激光击穿光谱检测重金属研究 [J]. 中国激光, 2012, 39(2): 0215001.
- 15 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.
- 16 C Lazzari, M de Rosa, S Rastelli, *et al.*. Detection of mercury in air by time resolved laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. Laser and Particle Beams, 1994, 12 (3): 525—530.
- 17 A Alonso-Medina. Experimental determination of the Stark widths of Pb I spectral lines in a laser-induced plasma [J]. Spectrochim Acta (B), 2008, 63(5): 598—602.
- 18 J P Singh, S N Thakur. Laser Induced Breakdown Spectroscopy [M]. Amsterdam; Elsevier, 2007. 23—48.
- 19 H R Griem. Spectral Line Broadening by Plasma [M]. New York; Academic Press, 1974.

栏目编辑: 史 敏