

# 应用激光诱导击穿光谱测量水体中痕量重金属锌

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

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

**摘要** 利用激光诱导击穿光谱(LIBS)对水体中痕量重金属锌进行定性及定量分析,以 1064 nm 波长 Nd:YAG 脉冲激光为激发光源,采用高分辨率、宽光谱段的中阶梯光栅光谱仪和增强型电荷耦合器件(ICCD)为谱线分离与探测器件,以锌(Zn, 481.1 nm)特征谱线作为分析线,测定不同浓度下的特征谱线强度。实验中以固体圆饼状石墨块为样品基体进行元素富集,滴定固定量的已知不同浓度的氯化锌溶液于基体表面固定区域,烘干并制备实验待测样品。结果表明,锌的最佳探测延迟时间为 1100 ns,元素谱线强度随着样品浓度的增加而增大并在较低浓度下呈线性关系,得到水体中锌元素的痕量检测限 4.108 mg/L。研究结果为进一步开展水体痕量重金属的激光诱导击穿光谱测量提供了方法。

**关键词** 光谱学;光谱分析;激光诱导击穿光谱;水污染检测;重金属;定量分析

**中图分类号** O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP49.013003

## Measurement of Trace Heavy Metal Zinc in Water by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Shi Huan Zhao Nanjing Wang Chunlong Lu Cuiping Liu Lituo Chen Dong  
Ma Mingjun Zhang Yujun Liu Jianguo 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** Laser-induced breakdown spectroscopy is used in qualitative and quantitative analysis of trace amounts of heavy metals zinc in water, with 1064 nm Nd:YAG laser as the excitation light source and high resolution, wide spectral range echelle spectrometer and intensified charge-coupled device (ICCD) as the line separating and detecting devices. The characteristic line at 481.1 nm is chosen as the analysis line to measure the characteristic line intensities of different zinc concentrations. A solid state graphite round flat is used as matrix for element enrichment to reduce water splashing, extend the plasma lifetime and improve the detection sensitivity. The experimental sample is prepared by titrating a fixed volume of zinc chloride solution of different concentrations on a fixed area of the graphite matrix. The results show that the optimal detection delay time is about 1100 ns. The spectrum intensity rises with the concentration increasing, and a good linear relationship is found at low concentration region. The lower limit of detection of zinc in water of 4.108 mg/L is obtained. A measurement method for further study of trace heavy metals in water is provided with laser induced breakdown spectroscopy technique.

**Key words** spectroscopy; spectrum analysis; laser induced breakdown spectroscopy; water pollution detection; heavy metals; quantitative analysis

**OCIS codes** 300.6365; 140.3440; 140.3540

## 1 引 言

水环境重金属污染问题近期已十分普遍。目前,我国在重金属的开采、冶炼、加工过程中,有不少重金属

**收稿日期**: 2011-07-20; **收到修改稿日期**: 2011-09-05; **网络出版日期**: 2011-11-11

**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**: 石 焕(1987—),女,硕士研究生,主要从事水体重金属污染的激光诱导击穿光谱测量技术方面的研究。

E-mail: hshi@aiofm. ac. cn

**导师简介**: 赵南京(1976—),男,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)

如铅、汞、镉、钴、砷等进入大气、水、土壤,严重危害人们的生存、健康与发展。在我国 2010 年制定的“十二五”规划中,水污染防治成为重点关注主题,说明我国水污染已引起高度重视问题。一种快速而有效的重金属检测方法已成为我国水环境检测发展的迫切需要。

激光诱导击穿光谱(LIBS)<sup>[1,2]</sup>经过几十年的发展,如今已广泛应用于痕量分析和物质成分检测等方面<sup>[3~9]</sup>。与目前常见的重金属检测手段(X 射线荧光<sup>[10]</sup>,原子吸收分光光度计<sup>[11]</sup>和电感耦合等离子体原子发射光谱<sup>[12]</sup>)相比,其突出的优点在于分析时间短、样品不需要预处理、所需样品量少、可避免二次污染、能同时对多种元素进行在线分析等<sup>[13,14]</sup>。随着激光技术的发展,LIBS 技术正逐渐走向成熟,并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。

针对目前激光直接作用在水面所产生的水滴溅射问题<sup>[15,16]</sup>,并考虑如何提高对于被分析元素的检测灵敏度,本文以固体石墨为样品基体,通过元素富集的方式研究水体中锌元素的 LIBS 发射特性,计算并得到锌元素定标曲线及检测限。

## 2 实验仪器及装备

### 2.1 样品配置

实验中所用石墨基体纯度为 99.99%,主要含有 Ca, Mn, V 等微量杂质,对其表面进行加工形成直径 5 mm、深度 4 mm 的凹坑,以滴定固定液量的实验标准样品实现被分析元素的富集。实验中用电子天平称量 10.698 mg 的  $ZnCl_2$  固体溶于 50 mL 的蒸馏水中得到质量分数为  $100 \times 10^{-6}$  的  $ZnCl_2$  水溶液,然后按照化学计量法分别稀释成质量分数为  $50 \times 10^{-6}$ ,  $25 \times 10^{-6}$ ,  $12.5 \times 10^{-6}$ ,  $10 \times 10^{-6}$ ,  $6.25 \times 10^{-6}$ ,  $3.125 \times 10^{-6}$ ,  $2.5 \times 10^{-6}$ ,  $1.25 \times 10^{-6}$ ,  $0.625 \times 10^{-6}$ ,  $0.3125 \times 10^{-6}$ ,  $0.15625 \times 10^{-6}$ , 取一定量溶液(1.5 mL)滴定到石墨基体,然后对其物理烘干,制得不同浓度的氯化锌待测样品。

### 2.2 实验装置

实验中采用 1064 nm 波长 Nd:YAG 脉冲激光作为激发光源,单脉冲能量 165 mJ,脉冲宽度 10 ns,脉冲重复频率 1 Hz,激光束经焦距为 100 mm 的透镜聚焦后作用在样品表面,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,并传输至光谱仪完成光谱的分光与探测。其中光谱仪(英国 Andor 公司 Mechell 5000 型)测量波长范围为 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 公司 iStar 型),1024 pixel $\times$ 1024 pixel。样品置于转速为 5 r/min 的工作台上,以保证样品测量的均匀性。实验系统原理图如图 1 所示。

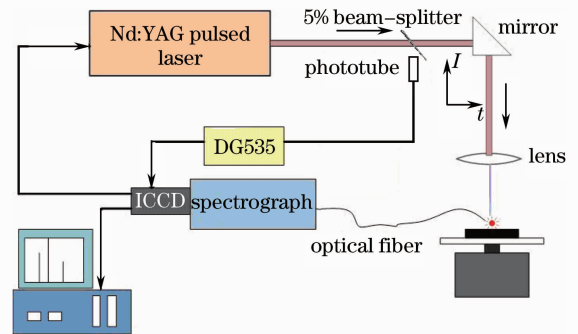


图 1 实验系统原理框图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

## 3 结果与分析

### 3.1 光谱测量与定性分析

图 2 给出质量分数为  $100 \times 10^{-6}$  的氯化锌溶液的特征谱线及未滴定氯化锌溶液的石墨基体样品的光谱图。锌的谱线较为简单,实验中选择强度最大的谱线 481.1 nm 作为分析谱线,采用质量分数为  $100 \times 10^{-6}$  的氯化锌溶液来制作实验样品用以测量 Zn 原子等离子体信号强度随延迟时间的变化,以便得出 Zn 元素的最佳探测延迟时间。在等离子体形成的初期有很强的韧致电子辐射造成的连续本底光,原子的特征光谱辐射很容易淹没在连续的本底光中;但是随着时间的推移,本底光强度衰减得较快,而原子的特征光谱辐射强度衰减得较慢,此时信号与本底之比逐渐提高。从图 3 可以看出,随着延迟时间的增加,背景强度迅速下降,而 Zn 谱线强度呈现先增加后减小的趋势,并且 Zn 元素等离子体寿命相对比较长。综合考虑信背比以及谱线强度,延迟时间为 1.1  $\mu$ s 时,韧致电子辐射已经衰减到很微弱的程度,而此时的原子辐射光的强度比较

强,信背比以及谱线强度都较大,因此选择延迟时间为  $1.1 \mu\text{s}$ 。考虑到随着延迟时间的继续增加,谱线强度以及信背比开始减弱,所以最终选择合适的采样门宽为  $1 \mu\text{s}$ 。实验通过选择合适的采样延时( $1.1 \mu\text{s}$ )和采样门宽( $1 \mu\text{s}$ ),能够使信号与本底之比达到最大。这种时间分辨的探测技术是提高 LIBS 检测灵敏度和降低元素检出限(LOD)的关键。

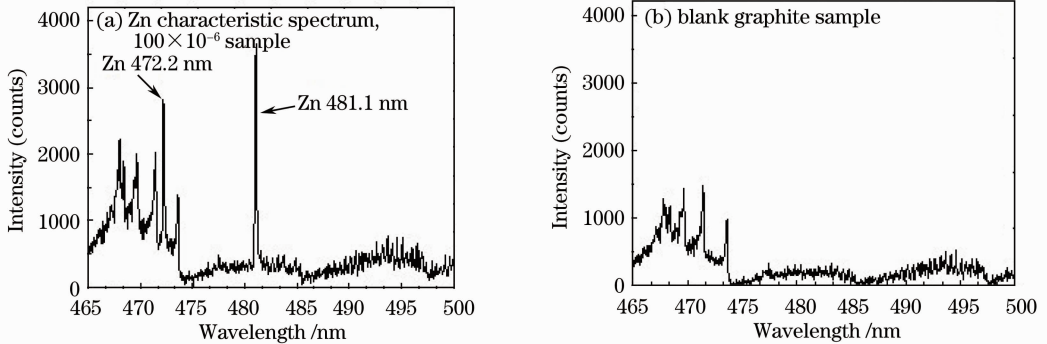


图 2 Zn 特征发射谱线

Fig. 2 Characteristic emission line of zinc

### 3.2 数据定量分析

根据激光等离子体发射机制,谱线强度与样品中被激发元素浓度之间的关系可表示为<sup>[17]</sup>

$$I = N \exp[-E_i/(kT)], \quad (1)$$

式中  $I, E_i, k, T$  分别表示光谱强度、谱线上能级的能量、玻耳兹曼常数和等离子体温度。在一定条件下,  $N$  正比于样品中元素的含量  $C$ , 即  $N = AC$ , 且  $A$  为常数。当样品中元素含量高时, 等离子体中该元素的浓度增大, 存在自吸收现象, 即谱线强度实际正比于  $C^b$ ,  $b$  称为自吸收系数。从(1)式可以看出, 强度也受等离子体温度  $T$  的影响, 当所形成的等离子体满足局部热平衡时, 可以近似认为等离子体的温度保持不变, (1)式简化为

$$I = aC^b, \quad (2)$$

式中  $a$  是实验常数, 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;  $b$  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不存在自吸收现象时, 即薄等离子体时, 可取  $b = 1$ , 即谱线强度与元素浓度成正比<sup>[18]</sup>。

由以上实验数据分析, 选择 Zn 的最佳延迟时间为  $1.1 \mu\text{s}$ , 最佳门宽为  $1 \mu\text{s}$ 。在此条件下对不同浓度的氯化锌样品进行实验, 从而得到不同浓度的锌谱线强度分布以及锌元素定标曲线。

LIBS 作为无损测量分析技术, 激光脉冲能量的起伏性, 样品的不均匀性, 样品的特性会影响测量的稳定性。为了消除测量过程中激光诱导等离子体光谱的不稳定性对分析精度的影响, 实验测量中通过累积 20 个激光脉冲作用结果, 并进行 10 次测量平均得到样品的测量光谱。

图 4 给出 Zn 的谱线强度随样品浓度的变化关系, 以 Zn(481.1 nm) 谱线强度作为纵坐标, 以分析元素浓度作为横坐标。如图所示, 在低浓度时 Zn 元素的激光等离子体光谱发射强度随着样品浓度的增加近似呈线性增长, 在较高浓度下由于自吸收出现了发射强度饱和现象。

低浓度下 Zn 谱线强度与浓度基本呈线性关系, 对其进行线性拟合, 从而得出 Zn 元素定标曲线, 如图 5 所示, 拟合线性相关系数达 0.99085。

根据实验数据拟合痕量元素定量分析的定标曲线, 其中的强度值是通过实验测量 10 次 20 个激光脉冲累加结果进行平均得到的, 使用这种方法可以较好地消除测量过程中激光诱导击穿光谱的不稳定性对分析精度的影响。

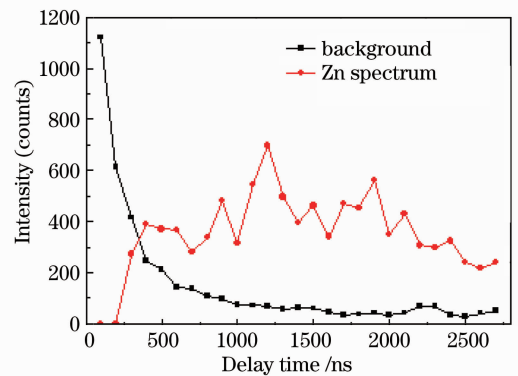


图 3 等离子体发射谱线延时特性

Fig. 3 Delay characteristics of plasma emission spectrum

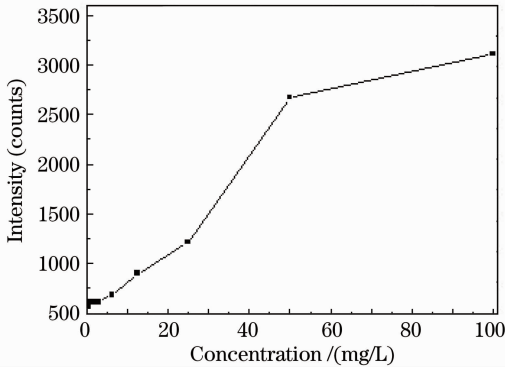


图 4 Zn 的谱线强度随样品浓度的变化关系

Fig. 4 Relationship between LIBS intensity and zinc concentration

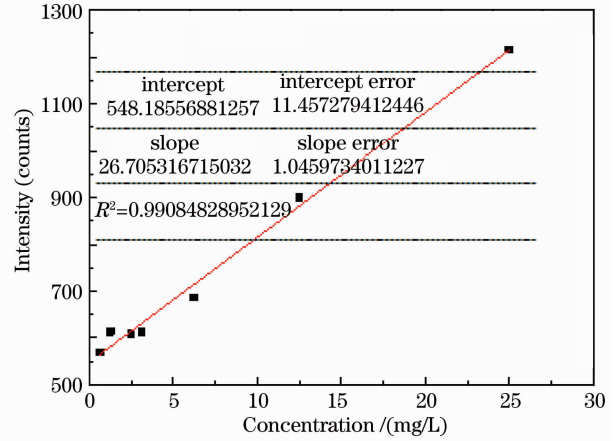


图 5 Zn 定标曲线

Fig. 5 Calibration curve of zinc

检测限的计算公式为

$$C_L = \frac{kS_b}{M}, \quad (3)$$

式中  $k = 3$ ,  $S_b$  是测量背景的标准偏差,  $M$  是定标曲线的斜率。从拟合的定标曲线可以得到  $M = 26.705$ ,  $S_b = 36.517$ , 从而计算出  $C_L = 4.108 \text{ mg/L}$ , 即 Zn 的检测限为  $4.108 \text{ mg/L}$ 。

## 4 结 论

针对水体重金属污染物的快速测量,研究了纳秒激光作用下水体中 Zn 元素的发射光谱特征与检测限,得出以下结论:1) 锌特征谱线  $481.1 \text{ nm}$  为锌谱线中强度最强,且是最后消失的谱线,视为最佳分析线;2) 锌特征谱线  $481.1 \text{ nm}$  随延迟时间增加呈现先增加后减小的趋势,且 Zn 元素等离子体寿命时间相对比较长;3) 在同种实验条件下,锌谱线强度与锌元素的含量在低浓度时基本呈线性关系,线性相关系数达  $0.99085$ ;4) 对锌元素进行定量分析,得出此实验条件下锌元素检测限为  $4.108 \text{ mg/L}$ 。研究结果为 LIBS 技术的应用提供了数据支持。

## 参 考 文 献

- 1 Andrzej W. Miziolek, Vincenzo Palleschi, Israel Schechter. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006
- 2 David A. Cremers, Leon J. Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006
- 3 S. Rosenwasser, G. Asimellis, B. Bromley *et al.*. Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS[J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**(6): 707~714
- 4 Demetrios Anglos. Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology[J]. *Appl. Spectrosc.*, 2001, **55**(6): 186A~205A
- 5 G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi *et al.*. Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**(8): 1102~1105
- 6 Zhang Wenyan, Lin Zhaoxiang, Song Shuyan *et al.*. Experimental study on glucose solution by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(5): 1003~1006  
张文艳, 林兆祥, 宋述燕 等. 激光击穿光谱检测葡萄糖溶液的实验研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(5): 1003~1006
- 7 L. Dudragne, P. Adam, J. Amouroux. Time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy: application for qualitative and quantitative detection of fluorine, chlorine, sulfur, and carbon in air[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1998, **52**(10): 1321~1327
- 8 R. A. Multari, L. E. Foster, D. A. Cremers *et al.*. Effect of sampling geometry on elemental emission in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**(12): 1483~1499

- 9 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 的激光诱导击穿谱[J]. 中国激光, 2007, **34**(4): 577~581
- 10 S. Kanga, X. Sun, X. Ju *et al.*. Measurement and calculation of escape peak intensities in synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis [J]. *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B*, 2002, **192**(4): 365~369
- 11 M. Rawat, M. C. Z. Moturi, V. Subramanian. Inventory compilation and distribution of heavy metals in wastewater from small-scale industrial areas of Delhi, India[J]. *J. Environ. Monit.*, 2003, **5**(6): 906~912
- 12 J. V. Rios-Arana, E. J. Walsh, J. L. Gardea-Torresdey. Assessment of arsenic and heavy metal concentrations in water and sediments of the Rio Grande at El Paso-Juarez metroplex region[J]. *Environment International*, 2004, **29**(7): 957~971
- 13 M. Baudalet, J. Yu, M. Bossu *et al.*. Discrimination of microbiological samples using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(16): 163903
- 14 W. T. Y. Mohamed. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera[J]. *Opt. Laser Technol.*, 2007, **40**(1): 30~38
- 15 M. E. McComb, H. D. Gesser. Preparation of polyacryloamidoxime chelating cloth for the extraction of heavy metals from water[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1997, **341**(6): 229~239
- 16 K. H. Lee, M. Oshima, S. Motomizu. Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of heavy metals in sea-water samples after pre-treatment with a chelating resin disk by an on-line flow injection method[J]. *Analyst*, 2002, **137**(11): 769~774
- 17 《发射光谱分析》编写组. 发射光谱分析 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1977
- 18 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