

溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱检测

徐媛 姚明印 刘木华 林永增

(江西农业大学生物光电及应用重点实验室, 江西 南昌 330045)

摘要 采用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对含铬污水溶液中的重金属元素铬开展了探测实验。根据一系列含铬浓度不同的污水样品的 LIBS 实验结果,获得元素浓度和强度之间的关系曲线,即定标曲线。对 Cr II (283.43 nm) 及 Cr I (425.45 nm) 两处谱线进行了分析和比较。实验发现,283.43 nm 处原子辐射信号强度比 425.45 nm 谱线强 2 倍;从定标曲线的线性相关度及信背比来看 Cr II (283.43 nm) 谱线要优于 Cr I (425.45 nm)。计算二者检测限,质量浓度分别为 80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (283.43 nm) 及 170 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (425.45 nm)。实验采用 Cr II (283.43 nm) 的定标曲线对含铬污水溶液进行了定量分析,测得该污水溶液的含铬质量浓度为 333 $\mu\text{g}/\text{mL}$,与采用原子吸收分光光度计所得到的检测结果(309 $\mu\text{g}/\text{mL}$)符合较好。结果表明,在对铬元素进行 LIBS 检测时选用 Cr II (283.43 nm) 谱线要优于 Cr I (425.45 nm) 谱线。采用 LIBS 方法可实现对污水溶液中 Cr 元素的快速检测,具有很好的应用前景。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;污水溶液;定标曲线;定量检测;铬元素

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP49.093001

Detection of Chromium in Solution by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Xu Yuan Yao Mingyin Liu Muhua Lin Yongzeng

(Optics-Electrics Application of Biomaterials Laboratory, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China)

Abstract Heavy metal element chromium in sewage solution is detected by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). The spectral lines of Cr element are obtained. The calibration curve of the line intensities versus the concentrations of Cr element is acquired by experiment. Atomic lines of Cr II (283.43 nm) and Cr I (425.45 nm) are analyzed and compared. The experimental results show that the intensity of atomic emission line of Cr II (283.43 nm) is three times as large as that of Cr I (425.45 nm). The linear correlation coefficient of calibration curve and signal-to-background ratio for Cr II (283.43 nm) are better than those of Cr I (425.45 nm). The LIBS detection limit of Cr in the solution is 80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (283.43 nm) and 170 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (425.45 nm). The calibration curve for Cr II (283.43 nm) has been used for quantification of Cr in sewage solution, and the concentration of Cr is found to be 333 $\mu\text{g}/\text{mL}$. This result is compared with Cr concentration obtained by atomic absorption spectrometry (309 $\mu\text{g}/\text{mL}$), and a close agreement is found. This study indicates that the atomic line of Cr II (283.43 nm) is better than Cr I (425.45 nm) for LIBS detection. The LIBS technique can be applied in the rapid detection of Cr element in sewage and has good application prospects.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; sewage solution; calibration curve; quantitative detection; element chromium

OCIS codes 300.6365; 140.3440

收稿日期: 2012-03-20; **收到修改稿日期**: 2012-05-17; **网络出版日期**: 2012-06-26

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划(090168)、国家自然科学基金(30972052)和江西省科技厅科技支撑计划(2010BSB08091)资助课题。

作者简介: 徐媛(1988—),女,硕士研究生,主要从事农产品无损检测技术方面的研究。

E-mail: yuanxu_0726@163.com

导师简介: 刘木华(1969—),男,博士,教授,主要从事光学检测方面的研究。E-mail: suikelmh@sohu.com(通信联系人)

1 引言

目前,对水溶液中重金属元素的检测研究已有多种方法,如分光光度法、原子吸收法、荧光法、色谱法、电化学法、质谱法及生物化学方法等。这些方法有的可以达到较高的准确度和灵敏度,但前期处理复杂,如需要预制样品等。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术作为一种能够实现多相态、多组分、原位、实时、在线探测重金属元素的检测手段已受到了广泛关注^[1,2]。

LIBS技术是20世纪后期发展起来的一种全新的物质元素分析方法,其基本原理是将激光器产生的高功率脉冲激光束聚焦于样品表面,样品中的原子被激发,形成高温等离子体火花,被激发的原子和离子在退激过程中发射原子和离子的特征谱线,用光谱仪测量原子特征谱线的波长和强度,对元素进行定性或定量分析^[3~5]。目前,LIBS技术在各种固体样品的成分检测上已经得到了非常好的研究结果,如对土壤中重金属元素的检测^[6],对各种合金组分的定量分析^[7],对蔬菜、岩石、煤粉中元素的监测分析^[8]等。为实现LIBS技术对溶液样品的实时定量检测,近年来,国内外学者对各类液体基质如油溶液^[9]、地下水^[10]、润滑油^[11]、自来水^[12]、污水溶液^[13]、钢液^[14]等展开了研究。由于液体的特性,LIBS技术在液体中的应用还有诸多要解决的问题。如激光击打液体样品时,容易产生飞溅而造成实验研究的重复性、稳定性和灵敏度不高,从而影响溶液检测的检测限。Charfi等^[15]为了降低激光作用液面时液面产生的激波对实验重复性的影响,使用了频率为0.2 Hz的激光;同时为了减小液体飞溅对LIBS吸收的影响,采用了光纤从液面上60°角方向采集信号的方法。李关等^[16]采用电沉积的方法将天然水中的痕量汞离子富集到一个高纯铜棒的表面,实现了对水环境中痕量汞元素的高灵敏检测。钟石磊等^[17]采用超声波雾化器件辅助的方法对液体样品LIBS技术进行了研究。本文在前期研究^[18]的基础上,比较了两条常用的Cr元素的LIBS分析谱线283.43 nm及425.45 nm,讨论最佳分析谱线的选取,达到提高检测限的目的。

应用LIBS技术检测水溶液中重金属元素铬在国外已有相关文献报道。Koch等^[19]采用LIBS技术对水溶液中的铬元素进行了检测,得到铬元素的检测限为质量浓度200 $\mu\text{g/mL}$ 。2008年,Rai等^[20]应用LIBS技术有效检测到某工业废水中重金属元素Cr的质量浓度为1500 $\mu\text{g/mL}$ 。2011年,Nasr等^[21]采用Cr的定标曲线定量检测到从某皮革厂采备的样品中Cr质量浓度为135.5 $\mu\text{g/mL}$ 。本文对含铬浓度不同的污水溶液进行了LIBS研究,对污水溶液中的铬元素进行了定性和定量分析,将定量检测的结果与原子吸收分光光度法结果进行了比较,证明了采用LIBS方法检测污水溶液中铬元素的有效性和快速性。

2 实验装置与样品

图1是LIBS实验装置示意图。由水循环冷却系统、Nd:YAG脉冲激光器(BeamTech, Nimma-200)、高精度光谱仪(Avantes B.V., AvaSpec-2048F T-8RM,光谱范围200~900 nm)、增强型电荷耦合器件(ICCD)、DG535数字脉冲信号发生器、反射镜、聚焦透镜(焦距10 cm)、样品台、收光器、光纤、计算机等组成。激光光源为Nd:YAG脉冲激光器,工作波长1064 nm,脉冲宽度8 ns,脉冲能量120 mJ,工作频率1 Hz。工作时,激光光束由脉冲激光器发出,经反射镜反射,穿过一个焦距为10 cm的聚焦透镜,垂直入射到水溶液液面;激光与水溶液作用后产生等离子体,发射的光谱信号经透镜折射后由光纤导入高精度光谱仪。光谱仪内置ICCD探测器。ICCD参数设置为累加次数20次,门宽2.0 μs ,增益200,曝光时间0.05 s。等离子体光谱被ICCD采集后由计算机输出显示。本实验采用DG535延时器进行时序控制,延时器A端口控制激光器的氙灯高压开启,B端口控制光谱仪(内置ICCD探测器),D端口控制激光器的Q开关开启。实验的延时为1.28 μs 。

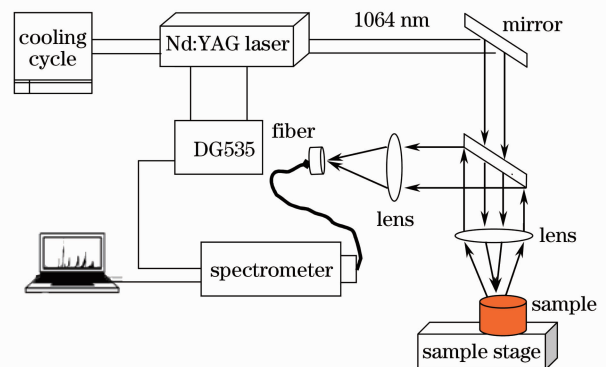


图1 LIBS实验装置图

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental setup

实验所用污水溶液取自鄱阳湖支流铁河河段,以其作为母液加入重铬酸钾试剂配制了5种不同的含铬

污水溶液样品, Cr 元素质量浓度依次为 1000、503、325、88、51 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。铬在溶液中主要以六价铬形态存在。每个样品采集 40 幅光谱, 其中每幅光谱都是激光打在样品上 200 个点位置处的综合作用结果。本实验采用激光直接烧蚀液体表面的方式采集光谱。为降低液体表面的溅射和波动对 LIBS 信号的重复性产生的影响, 实验室做了大量的前期工作, 主要有: 1) 使用较小的重复频率。重复频率过大, 激光击打液体表面的速度快, 容易导致液面产生激波。使用 1 Hz 的重复频率, 可有效地减小激波对实验的影响。2) 使用焦距稍大的聚焦透镜。增大透镜到液体表面的距离可有效减轻甚至避免表面液体溅射到聚焦透镜上, 本实验使用的聚焦透镜焦距为 10 cm。3) 盛放溶液的容器均使用内径约为 45 mm, 高度约为 22 mm 的铝盒。每一种浓度的溶液均量取 20 mL 盛放于该铝盒内, 确保液面高度一致, 以减小实验误差。

3 实验结果及讨论

3.1 含铬污水溶液的光谱图

通过实验得出了含铬污水溶液的光谱图, 如图 2 所示。图 2(a) 为 281~285 nm 波段的光谱图, 图 2(b) 为 424~427 nm 处的光谱图。根据原子光谱标准数据库, 可以定性分析出 Cr 元素对应的两条谱线 283.43 nm 和 425.45 nm, 如图中标示。

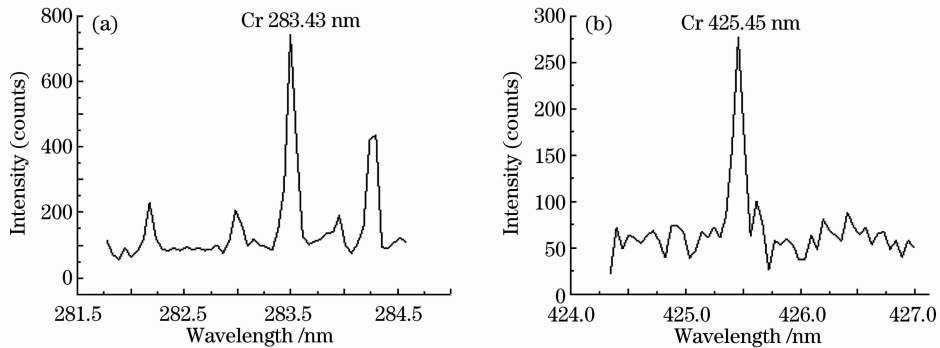


图 2 含铬污水溶液的光谱图

Fig. 2 LIBS spectra of sewage wastewater with Cr element

3.2 定性分析

3.2.1 Cr 元素浓度与谱线强度的关系

对所配制的 5 种 Cr 浓度的污水溶液进行实验, 得出了溶液中 Cr 元素的浓度与谱线峰值强度的关系。实验时, 每个样品采集 40 幅光谱, 其中每幅光谱都是激光打在样品上 200 个点位置处的综合作用结果。图 3 和图 4 显示了不同谱线处 Cr 元素浓度与谱线峰值强度的关系。

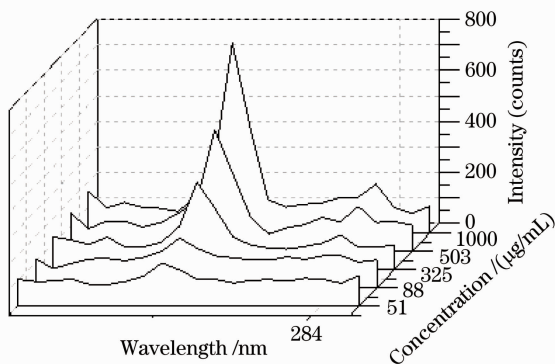


图 3 Cr 283.43 nm 谱线处 Cr 元素的浓度与谱线强度的关系

Fig. 3 LIBS spectra of sewage solutions with different concentrations of Cr element at 283.43 nm

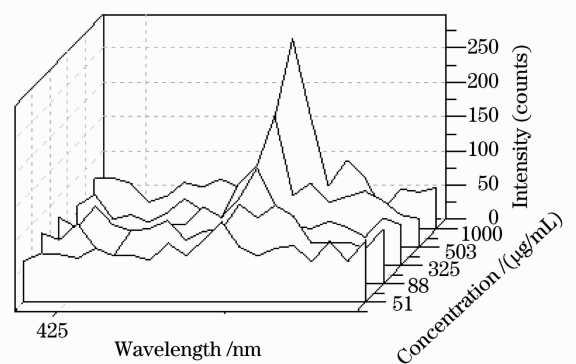


图 4 Cr 425.45 nm 谱线处 Cr 元素的浓度与谱线强度的关系

Fig. 4 LIBS spectra of sewage solutions with different concentrations of Cr element at 425.45 nm

3.2.2 定标曲线及线性相关度的比较

以元素浓度为横坐标,以谱线峰值强度为纵坐标,建立 Cr 元素的定标曲线,对 Cr 283.43 nm 和 Cr 425.45 nm 处谱线的定标曲线分别进行了分析和比较,如图 5 所示。线性相关度分别为 0.995 和 0.979, Cr 283.43 nm 谱线要优于 Cr 425.45 nm 谱线。

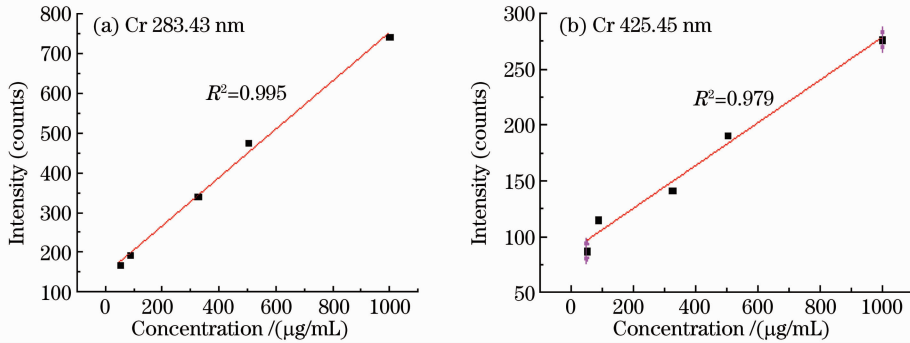


图 5 定标曲线

Fig. 5 Calibration curves

3.2.3 检测限

根据检测限的计算公式 $C_{\text{lim}} = \frac{3S_b}{M}$ (其中 S_b 为背景信号的标准偏差, M 为定标曲线的斜率) 由计算结果

$$\text{Cr II (283.43 nm): } S_b = 16.34597 \mu\text{g/mL}, M = 0.60802;$$

$$\text{Cr I (425.45 nm): } S_b = 9.901735 \mu\text{g/mL}, M = 0.17462;$$

可得 Cr II (283.43 nm) 的检测限为 80 $\mu\text{g/mL}$, Cr I (425.45 nm) 的检测限为 170 $\mu\text{g/mL}$, 前者的检测限要明显小于后者。

3.2.4 信背比

以浓度为横坐标,信背比值为纵坐标绘制曲线,如图 6 所示。通过比较发现,每一个浓度下 Cr 283.43 nm 谱线处的信背比值均要优于 Cr 425.45 nm 谱线。

综合以上各因素考虑,进行 Cr 元素的 LIBS 检测时,选择 Cr II (283.43 nm) 谱线进行观测较佳。

3.3 定量检测

采用 Cr 283.43 nm 谱线处的定标曲线对未知污水溶液中的 Cr 元素含量进行定量检测,得到该污水溶液中 Cr 元素质量浓度为 333 $\mu\text{g/mL}$, 而采用原子吸收分光光度计测得该污水溶液中的 Cr 元素质量浓度为 309 $\mu\text{g/mL}$ 。二者的结果非常接近,证明采用 LIBS 技术完全可以有效测出污水溶液中重金属元素的含量。

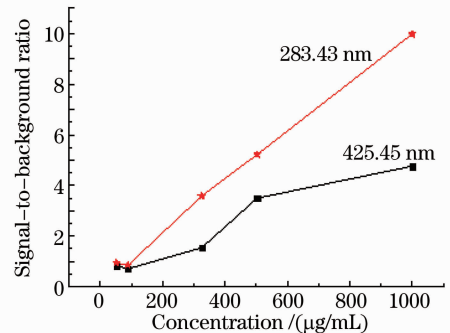


图 6 Cr II (283.43 nm) 和 Cr I (425.45 nm) 谱线信背比的比较

Fig. 6 Comparison of signal-to-background ratio for Cr II (283.43 nm) and Cr I (425.45 nm)

4 结论

将 LIBS 技术应用于污水溶液中 Cr 元素的检测,通过实验进行了分析。实验证明,运用 LIBS 技术可以定性检测出污水溶液中的 Cr 元素。同时选取了 Cr 283.43 nm 和 Cr 425.45 nm 两条谱线进行了定性分析。对配置的含铬浓度不同的污水样品进行了实验,得出了 Cr 283.43 nm 和 Cr 425.45 nm 两条谱线处谱线强度与元素浓度关系的定标曲线,线性相关度分别为 0.995 和 0.979;通过检测限公式计算得到检测限为质量浓度分别为 80 $\mu\text{g/mL}$ (Cr 283.43 nm) 和 170 $\mu\text{g/mL}$ (Cr 425.45 nm)。实验发现 Cr 283.43 nm 谱线处的信背比要优于 Cr 425.45 nm。因此认为进行 Cr 元素的 LIBS 检测时,选择 Cr II (283.43 nm) 谱线进行观测较佳。最后,采用 Cr 283.43 nm 谱线处的定标曲线对未知污水溶液中的 Cr 元素含量进行了定量检测,并将结

果与原子吸收分光光度法检测到的 Cr 元素含量进行了比较,二者的结果很相近,说明采用 LIBS 技术有效检测出了污水溶液中重金属元素的含量。

参 考 文 献

- 1 Liu Keling, Wang Yunshan, Zhang Jinping *et al.*. Progress in atomic spectrochemical analysis and its application[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(8): 2248~2252
刘克玲,王云山,张金平等.原子光谱分析的进展及其应用[J].光谱学与光谱分析,2010,**30**(8):2248~2252
- 2 Chen Jinzhong, Yu Shijuan, Sun Jiang *et al.*. Enhancement effect of Ar atmosphere with high pressure on laser-induced plasma radiation[J]. *J. Optoelectronics • Laser*, 2011, **22**(3): 474~477
陈金忠,玉世娟,孙江等.高压 Ar 气对激光诱导等离子体辐射的增强效应[J].光电子·激光,2011,**22**(3):474~477
- 3 Shen Qinmei, Zhou Weidong, Li Kexue. Quantative elemental analysis using laser induced breakdown spectroscopy and neuro genetic approach[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(3): 0315001
沈沁梅,周卫东,李科学.基于遗传神经网络的激光诱导击穿光谱元素定量分析技术[J].中国激光,2011,**38**(3):0315001
- 4 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
- 5 Pan Shenghua, Lu Jidong, Yao Shunchun *et al.*. Impact of metallurgical structure on laser induced steel plasma[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2126~2130
潘圣华,陆继东,姚顺春等.金相组织对激光诱导钢铁等离子体的影响[J].中国激光,2010,**37**(8):2126~2130
- 6 Wu Wentao, Ma Xiaohong, Zhao Huafeng *et al.*. Quantitative determination of trace heavy metals in polluted soil by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **32**(2): 452~455
吴文韬,马晓红,赵华凤等.激光诱导击穿光谱定量检测土壤微量重金属元素方法研究[J].光谱学与光谱分析,2011,**32**(2):452~455
- 7 Guo Qianjin, Yu Haibin, Xin Yong *et al.*. Experimental study on high alloy steel sample by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(3): 783~787
郭前进,于海斌,辛勇等.激光诱导等离子体光谱法检测合金钢组分的实验研究[J].光谱学与光谱分析,2010,**30**(3):783~787
- 8 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
- 9 I. Y. Elnasharty, A. K. Kassem, M. Sabsabi *et al.*. Diagnosis of lubricating oil by evaluating cyanide and carbon molecular emission lines in laser induced breakdown spectra[J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2011, **66**(8): 588~593
- 10 A. Sarkar, S. K. Aggarwal, K. Sasibhusan *et al.*. Determination of sub-ppm levels of boron in ground water samples by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Microchimica Acta*, 2010, **168**(1): 65~69
- 11 F. J. Fortes, T. Ctvrtnicková, M. P. Mateo *et al.*. Spectrochemical study for the *in situ* detection of oil spill residues using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2010, **683**(1): 52~57
- 12 Fang Zhao, Zhiming Chen, Fupeng Zhang *et al.*. Ultra-sensitive detection of heavy metal ions in tap water by laser-induced breakdown spectroscopy with the assistance of electrical-deposition[J]. *Anal. Methods*, 2010, **2**(4): 408~414
- 13 Lin Zhaoxiang, Chang Liang, Li Jie *et al.*. Determination of As in industrial waste water by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(6): 1675~1677
林兆祥,常亮,李捷等.应用激光诱导击穿光谱检测污水溶液中的砷[J].光谱学与光谱分析,2009,**29**(6):1675~1677
- 14 Chen Kai, Lu Jidong, Li Junyan. Real-time, quantitative analysis of multi-elements in liquid steel by LIBS [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(3): 823~826
陈凯,陆继东,李俊彦.钢液中多元素的 LIBS 实时定量分析[J].光谱学与光谱分析,2011,**31**(3):823~826
- 15 B. Charfi, M. A. Harith. Panoramic laser induced breakdown spectrometry of water[J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, **57**(7): 1141~1153
- 16 Li Guan, Jiang Jie, Zhang Qian *et al.*. High sensitive detection of trace Hg(II) in natural water with laser ignition assisted spark-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(7): 0715002

- 李 关, 姜 杰, 张 谦 等. 水环境中痕量汞的激光点火辅助火花诱导击穿光谱高灵敏检测[J]. 中国激光, 2011, **38**(7): 0715002
- 17 Zhong Shilei, Lu Yuan, Cheng Kai *et al.*. Ultrasonic nebulizer assisted LIBS for detection of trace metal elements dissolved in water[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(6): 1458~1462
- 钟石磊, 卢 渊, 程 凯 等. 超声波雾化辅助液体样品激光诱导击穿光谱技术研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, **31**(6): 1458~1462
- 18 Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of chromium in water solution[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(12): 1230002
- 徐 媛, 姚明印, 刘木华 等. 水溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱研究[J]. 光学学报, 2011, **31**(12): 1230002
- 19 S. Koch, W. Garen, M. Muller *et al.*. Detection of chromium in liquids by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Appl. Phys. A*, 2004, **79**(4-6): 1071~1073
- 20 Nilesh K. Rai, A. K. Rai. LIBS: an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2008, **150**(3): 835~838
- 21 M. M. Nasr, Mohammed Asharf Gondal, Z. S. Seddigi. Detection of hazardous pollutants in chrome-tanned leather using locally developed laser-induced breakdown spectrometer[J]. *Environ. Monit. Assess.*, 2011, **175**(1-4): 387~395