

水溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱研究

徐 媛 姚明印 刘木华 雷泽剑 彭秋梅 张 旭 陈添兵

(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 以对工业废水或污水溶液中 Cr 元素的实时、定量检测为目标, 实验研究了重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)水溶液中金属元素 Cr 的单脉冲激光诱导击穿光谱(LIBS)。研究了 Cr 元素 LIBS 信号的时间演化特性及脉冲激光能量对 Cr 元素 LIBS 信号的影响。通过测定 Cr 元素浓度(物质的量分数)在 $5 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-3}$ 区域内变化时 425.44 nm 谱线处的强度, 得到了 Cr 元素浓度与谱线强度的定标曲线。实验结果表明, 本实验的最佳探测延时为 1.28 μs , 最优脉冲激光能量值为 120 mJ。由定标曲线拟合结果得到 Cr 元素的检测限为 6×10^{-6} 。研究结果表明, 应用 LIBS 技术能够实时、定量检测水溶液中的重金属 Cr 元素, 并且能够达到较好的检测限。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 水溶液; 铬元素; 时间演化; 检测限

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.1230002

Laser Induced Breakdown Spectroscopy of Chromium in Water Solution

Xu Yuan Yao Mingyin Liu Muhua Lei Zejian Peng Qiumei

Zhang Xu Chen Tianbing

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

Abstract In order to obtain a method for real-time and quantitative detection of the chromium element in industrial wastewater or sewage solution, trace heavy metal element chromium in $K_2Cr_2O_7$ solution is measured by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). The temporal evolution property and the influence of the pulse laser energies on the LIBS signal of Cr element are investigated respectively. The spectrum intensity is measured. The calibration curve of the Cr element is obtained from the measurement of the Cr 425.44 nm spectral line intensities with the Cr concentration ranging from 5×10^{-5} to 4×10^{-3} . The experimental results show that the best time delay for spectrum detection is 1.28 μs and the optimal pulse laser energy is 120 mJ. The LIBS detection limit of Cr in the solution is 6×10^{-6} obtained from the measured calibration curve. This study indicates that LIBS can be applied to the real-time, quantitative detection of Cr element in solution with a good detection limit.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; water solution; chromium; temporal evolution; detection limit

OCIS codes 300.6365; 300.6360; 300.6170

1 引 言

铬是造成环境污染的重金属元素之一, 它被广泛用于电镀、鞣革、冶金、胶印、合金、油漆、印染和颜料等各种行业。含铬废水的排放不当造成我国很多地方的多方水域中铬元素含量超标。未经处理的电镀废液、制革废液等, 含铬浓度高达 2000 ~ 5000

mg/L, 总混合污水的含铬浓度也在 30 mg/L 以上。近年来, 我国发生过多起电镀废水污染井水的事件, 在这些被污染的井水中 Cr(VI) 浓度超过我国卫生标准的 3 ~ 10 倍^[1~3]。因此对铬元素含量的实时、在线检测富有研究价值。目前检测铬的方法主要有分光光度法、原子吸收法、荧光法、色谱法、电化学

收稿日期: 2011-06-15; 收到修改稿日期: 2011-08-08

基金项目: 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)

法、质谱法及生物化学方法等,这些传统的检测方法需要对待测样品进行复杂的预处理,同时对操作环境的要求严格,实际操作很不方便,因此,研究简单、快捷的铬元素检测方法显得非常必要。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种检测金属元素的新技术,它具有对样品的破坏性小,无需取样和进行样品预处理,几乎适用于所有基质中元素成分检测,分析速度快,可实现恶劣环境条件下的远程遥测和原位、在线、实时、多组分痕量同时检测^[4,5]等独特优势,受到了越来越广泛的关注。

LIBS检测金属元素的原理是原子光谱及离子光谱的波长与特定元素具有一一对应的关系,其光谱信号强度与对应元素的含量具有一定的量化关系^[6~8]。目前,LIBS在元素检测方面的应用研究已有一定的基础。在对土壤^[9,10]、岩石^[11]、矿石^[12]、水果^[13]和钢铁^[14,15]中元素的痕量分析中取得了很好的效果。LIBS技术亦可以用于水溶液中元素的检测分析^[16]。但是LIBS对于液体样品的检测存在许多问题。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、稳定性和灵敏度远不及固体样品。因此,需要运用新的实验技术来提高检测的重复性和稳定性。Charfi等^[17]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。

应用LIBS技术对水溶液中重金属元素铬的检测在国外已有相关文献报道。Rai等^[18]应用LIBS技术有效检测了工业废水中重金属元素Cr的含量。作者绘制了Cr II(283.5 nm)的定标曲线,得到的检测限为 3×10^{-5} 。当用该定标曲线对某电镀厂含铬废水中铬含量进行检测时发现Cr含量为 1.5×10^{-3} 。Fichet等^[19]采用LIBS技术对水溶液和油溶液中的12种元素(Pb, Si, Ca, Na, Zn, Sn, Al, Cu, Ni, Fe, Mg, Cr)进行了定量分析。作者通过配制含上述12种元素、浓度(物质的量分数)为 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ 的水溶液以及浓度为 $5 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-4}$ 的油溶液进行了LIBS实验研究,分别得到了12种元素浓度和强度的定标曲线,各元素的检测限达到 $3 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-4}$,其中Cr 425.43 nm谱线处的检测限水溶液中为 1×10^{-5} ,油溶液中为 2×10^{-5} 。国内尚未见对水溶液中Cr元素的LIBS检测方面的文献报道。本文应用单脉冲LIBS技术对 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液中重金属元素Cr的LIBS光谱展开了研究。

2 材料与方法

LIBS实验装置如图1所示,由水循环冷却系统、Nd:YAG脉冲激光器(BeamTech, Nimma-200)、高精度光谱仪(法国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、光纤和计算机等组成。实验的激发光源为Nd:YAG脉冲激光器,工作波长1064 nm,脉宽8 ns。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 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液液面;激光与水溶液作用后产生等离子体,其发射光谱信号经由透镜折射后由光纤导入高精度光谱仪。光谱仪内置有ICCD探测器。ICCD参数设置为累加次数20次,门宽 $2.0 \mu s$,增益200倍,曝光时间0.05 s。等离子体光谱被ICCD采集后由电脑输出显示。本实验采用DG535进行时序控制,其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。

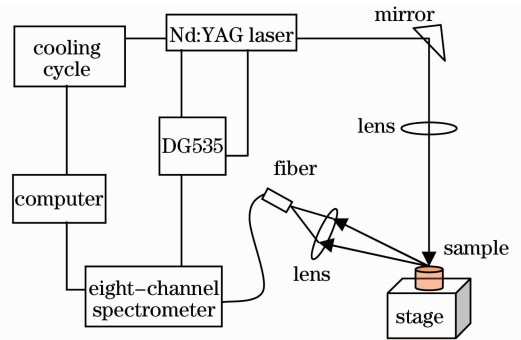


图1 LIBS实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental setup

实验所用的样品均为采用去离子水配制成的 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液,体积分数 $5 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-3}$ 不等。 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液盛放在内径约为45 mm,高度约为22 mm的铝盒内。实验采用激光直接烧蚀液体表面的方式采集光谱。由于液体表面的溅射、波动以及聚焦透镜对LIBS信号的重复性会产生较大影响,因此本实验主要做了以下处理:1)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。2)使用较小的重复频率。因为重复频率过大,激光击打液体表面的速度快,会导致液面产生激波。本实验使用1 Hz的重复频率可有效地减小激波对实验的影响。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 结果及分析

3.1 谱线归属

波长范围在 424~430 nm 的 Cr 元素 LIBS 光谱如图 2 所示。观测到 3 条 Cr 谱线:Cr(I)425.44 nm, Cr(I) 427.48 nm, Cr(I) 428.97 nm。其中 Cr 在 425.44 nm 处的谱线强度最强、最易观测到且周边无其他元素谱线的干扰。因此,主要通过研究 Cr 在 425.44 nm 处的谱线来探讨 Cr 元素的 LIBS 检测技术。

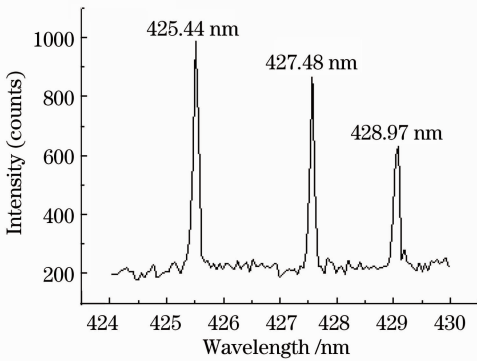


图 2 Cr 在 424~430 nm 区域内的 LIBS

Fig. 2 LIBS spectra of Cr in the wavelength range of 424~430 nm

3.2 LIBS 信号的时间演化特性

液体 LIBS 信号具有时间演化特性。实验选取了 560,1010,1100,1280,1460,1820 ns 等几个延时时间进行研究,数据分析时以每 10 幅光谱的平均强度值作为依据。实验结果如图 3 所示,LIBS 信号在延时为 560 ns 时虽然已经形成可分辨的特征谱线,

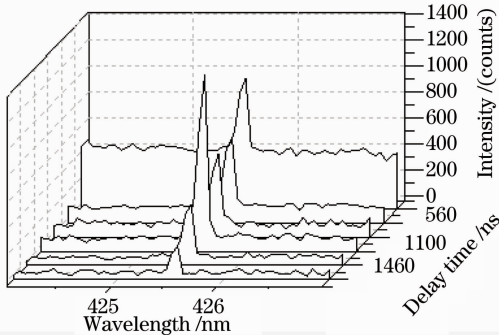


图 3 Cr 元素在 425.44 nm 处的光谱时间演化特性

Fig. 3 Time evolution property of Cr at wavelength of 425.44 nm

但噪声非常大,随着延时的增加,背景信号逐渐变弱,LIBS 的信背比 R_{SB} 在 1280 ns 附近达到最大。当延时时间继续增大到 1460 ns 和 1820 ns 时,虽然背景信号始终较弱,但 LIBS 信号也随之减小。当延时时间继续增大时,无法得到可观测的 LIBS 信号。本实验中最佳延时时间为 1280 ns。图 4 给出了信背比 R_{SB} 以及强度在不同延时下变化的曲线图。

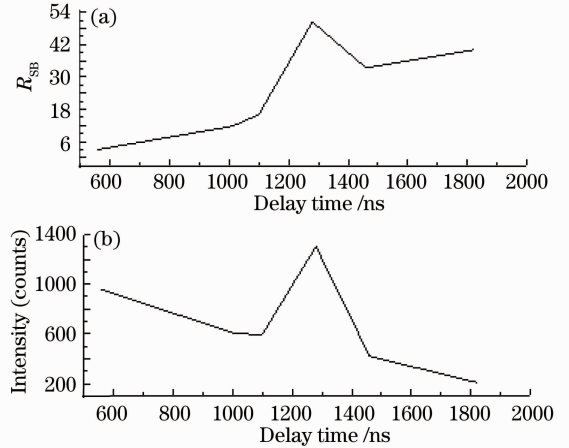


图 4 光谱(a)信背比 R_{SB} 以及(b)强度在不同延时下的变化特征

Fig. 4 Tendency of (a) signal-to-background ratio and (b) intensity under different delay time

3.3 激光能量大小的变化对 LIBS 的影响

激光能量大小的变化对 LIBS 信号强度有着不可忽视的影响。研究了激光能量在 40~200 mJ 范围内变化时液体样品中 Cr 元素的 LIBS 信号强度。图 5 为实验延时 1.28 μ s 时不同能量值下所得的 Cr 元素的信号强度值(均为 10 幅光谱的平均)。实验发现,激光能量的变化影响了背景信号的强弱以及 LIBS 信号的强度值,激光能量和光谱线的强度有着非线性关系。表 1 列出了不同能量值下 425.44 nm

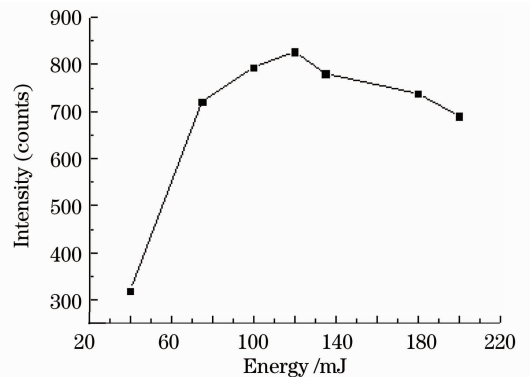


图 5 在不同激光能量下 Cr 元素的特征谱线强度

Fig. 5 Spectral intensity of Cr at 425.44 nm with different laser energies

对应的强度值以及相对标准偏差(RSD)值。结果显示,当激光能量为 40 mJ 或以下时,所检测到的 Cr 元素的特征谱线强度非常小甚至无法观测。随着激光脉冲能量的增加,信号强度明显增强,同时背景信号也在逐渐增强,在 120 mJ 附近信背比达到最大,信号稳定性最好,RSD 值最佳。入射激光脉冲能量高于 120 mJ 时,背景信号在不断增强,且由于激光能量过高容易使空气击穿,导致光谱信号的重复性和稳定性变差。在本实验中最优激光脉冲能量为

表 1 不同能量值所对应的 Cr 元素特征谱线强度值及 RSD 值

Table 1 Spectral intensity and RSD of Cr at 425.44 nm with different laser energies

Energy /mJ	200	180	135	120	100	75	40
Intensity (counts)	690.52	738.2	780.66	827.19	793.98	721.59	319.58
RSD	0.24	0.14	0.13	0.06	0.22	0.14	0.36

表 2 不同浓度所对应的 Cr 元素特征谱线强度值及 RSD 值

Table 2 Spectral intensity and RSD of Cr at 425.44 nm with different concentrations

Concentration /10 ⁻⁶	4000	3000	2000	1000	500	300	200	50
Intensity (counts)	987.43	730.02	558.01	344.31	289.35	211.4	171.95	145.73
RSD	0.09079	0.19714	0.09703	0.09169	0.13796	0.06516	0.1126	0.2434

以元素浓度为横坐标,以谱线强度为纵坐标,建立 Cr 元素的定标曲线,如图 6 所示,线性相关度为 0.9936。检测限的计算公式为

$$C_{lim} = 3S_b/M,$$

式中 S_b 为背景信号的标准偏差, M 为定标曲线的斜率。由拟合结果知, $S_b = 24.104$, $M = 12.07999$,则通过上述检测限公式可得 $C_{lim} = 6 \times 10^{-6}$ 。

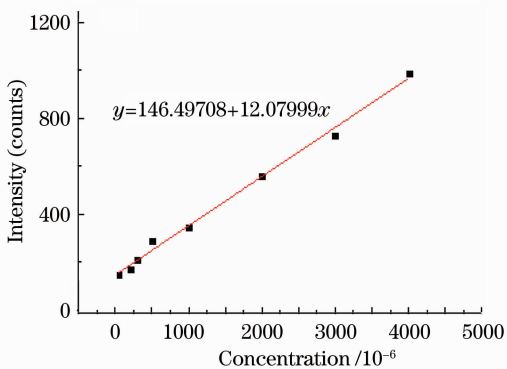


图 6 Cr 425.44nm 谱线的定标曲线

Fig. 6 Calibration curve for Cr 425.44 nm spectrum

4 结 论

对 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液中 Cr 元素的 LIBS 光谱时间演化特性、激光能量对 LIBS 信号的影响以及 LIBS 用于 $K_2Cr_2O_7$ 液体中 Cr 元素的痕量分析检测限等进行了实验研究。结果表明,LIBS 实验中,

120 mJ。

3.4 定标曲线

实验配制了 $5 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-3}$ 浓度变化范围内的 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液,利用上面得到的最佳实验条件(激光能量 120 mJ,延时 1.28 μ s)探测了样品的 LIBS 信号。测量次数为 10 次,各浓度均采集了 10 幅光谱。表 2 显示了不同 Cr 元素浓度所对应的强度值(10 幅光谱的平均)和 RSD 值。

Cr 元素的检测应使用的最佳延时为 1.28 μ s,最优激光能量值为 120 mJ。在此最优化实验条件下,研究得到了 Cr 元素的检测限为 6×10^{-6} 。国家技术监督局最新实施的中华人民共和国国家标准污水综合排放标准^[20]中规定总铬的最高允许排放浓度为 1.5×10^{-6} ,目前的检测限尚不能达到此要求。因此,以后的工作将进一步优化实验方案、降低检测限,并探索更好的方法提高探测的灵敏度和稳定性,最终实现利用 LIBS 技术实时、定量检测出水溶液中重金属元素 Cr 含量的目标。

参 考 文 献

- Gong Zhengjun, Li Zhengjun, Zhang Xinshen *et al.*. Determination of Cr (VI) in leather waste water [J]. *China Leather*, 2008, **37**(15): 31~33
- 龚正君, 李正军, 张新申 等. 制革废水中六价铬的检测[J]. *中国皮革*, 2008, **37**(15): 31~33
- Xu Ling, Wang Jun, Li Kangkui *et al.*. The directly recycling technology of chrome in tannery [J]. *Industrial Water Treatment*, 1999, **19**(6): 45~46
- 徐 冷, 王 军, 李康魁 等. 制革厂铬鞣废液直接循环利用技术[J]. *工业水处理*, 1999, **19**(6): 45~46
- Wang Li, Yang Xianghua, Ma Xueliang *et al.*. Research and application situation and expectation of microorganism method governance of Cr (VI) [J]. *Liaoning Urban and Rural Environmental Science and Technology*, 2006, **8**(4): 7~10
- 王 丽, 杨翔华, 马学良 等. 微生物法治理 Cr(VI) 污染的研究应用现状与展望[J]. *辽宁城乡环境科技*, 2006, **8**(4): 7~10
- Cong Ran, Zhang Baohua, Fan Jianmei *et al.*. Experimental investigation on time and spatial evolution of emission spectra of

- Al atom in laser-induced plasmas[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(9): 2594~2600
- 从 然, 张保华, 樊建梅 等. 激光诱导等离子体中 Al 原子发射光谱的时间、空间演化特性实验研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(9): 2594~2600
- 5 Shen Qinmei, Zhou Weidong, Li Kexue. Quantitative 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
- 6 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
- 7 Ma Yiwen, Du Zhenhui, Meng Fanli *et al.*. Situation of applications of laser-induced breakdown spectrometry [J]. *Analytical Instruments*, 2010, (3): 9~10
- 马艺闻, 杜振辉, 孟繁丽 等. 激光诱导击穿光谱技术应用动态[J]. *分析仪器*, 2010, (3): 9~10
- 8 O. A. Bukin, S. S. Golik, A. A. Il'in *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy of liquid media with femtosecond laser excitation [J]. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 2009, **22**(2): 209~213
- 9 Chengli Xie, Jidong Lu, Pengyan Li *et al.*. Correction and analysis of lead content in soil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(6): 545~548
- 10 M. E. Sadat. Semiquantitative determination of chromium content of river bed soil of Buriganga River at different locations [J]. *J. Bangladesh Academy of Sciences*, 2010, **34**(2): 123~131
- 11 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
- 12 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
- 13 Zhang Dacheng, Ma Xinwen, Zhu Xiaolong *et al.*. Application of laser induced breakdown spectroscopy in analyzing microelements in three kinds of fruit samples[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(10): 6348~6353
- 张大成, 马新文, 朱小龙 等. 激光诱导击穿光谱应用于三种水果样品微量元素的分析[J]. *物理学报*, 2008, **57**(10): 6348~6353
- 14 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser induced breakdown spectroscopy combined with neural networks [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2757~2765
- 孙兰香, 于海斌, 丛智博 等. 激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的 Mn 和 Si[J]. *光学学报*, 2010, **30**(9): 2757~2765
- 15 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
- 16 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
- 17 B. Charfi, M. A. Harith. Panoramic laser induced breakdown spectrometry of water [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, **57**(7): 1141~1153
- 18 Nilesh K. Rai, A. K. Rai. LIBS: an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater[J]. *J. Hazardous Materials*, 2008, **150**(3): 835~838
- 19 Pascal Fichet, Patrick Mauchien, Jean-François Wagner *et al.*. Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **429**(2): 269~278
- 20 中华人民共和国国家标准. 污水综合排放标准(GB8978-1996) [S]. 1996

栏目编辑:李文喆