

利用激光诱导击穿光谱技术原位在线探测秸秆燃烧烟尘

丁鹏飞¹, 刘玉柱^{1, 2*}, 张启航¹, 颜逸辉¹, 尹文怡¹, 陈宇¹

1. 江苏省大气海洋光电探测重点实验室(南京信息工程大学), 江苏 南京 210044

2. 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044

摘要 焚烧秸秆对大气环境具有很大的危害, 燃烧过程中重金属元素会随着烟尘飘散到空气中, 严重污染大气环境, 探测随秸秆燃烧烟尘扩散到空气中的重金属元素具有重要意义。采用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对秸秆燃烧烟尘进行原位在线探测, 对其中的重金属元素进行在线分析。实验仪器由 Nd: YAG 单脉冲激光器(波长 1 064 nm, 激光能量为 290 mJ · pulse⁻¹, 重复频率 10 Hz), Avantes 光谱仪(AvasSpec-ULS2048-4Channel-usb2.0, 光谱检测范围 200~890 nm, 分辨率 0.13 nm)、反射镜、聚焦透镜(焦距为 150 mm)、时序发生器组成, 光谱仪的延迟时间设定为 6 μs。激光器发射出的激光经反射镜与聚焦透镜聚集到烟尘中, 并产生高温等离子体, 经光谱仪采集信号获得 LIBS 光谱。实验样品为华东地区成熟水稻茎叶。首先对空气进行 LIBS 探测, 可以从光谱图中观察到 N, O, H_α 和 H_β 等元素, 同一实验条件下再对烟尘进行 LIBS 探测并得到光谱图, 观察到秸秆燃烧产生的烟尘中含有 C, Mg, Ca, Mn, Na 和 K 等元素, 其中 Mn 为重金属元素, 验证了 LIBS 探测秸秆燃烧烟尘中重金属元素的可行性。在烟尘光谱图中同时观察到 CN 分子(自由基)谱线的存在, 秸秆燃烧过程中产生的 CO₂ 分子在激光的辐射下与空气中的 N₂ 发生反应生成 CN 分子(自由基), 在同一条件下对激光焦点进行人工吹气, 得到的光谱图中同样探测到了 CN 分子谱线。利用 LIFEBASE 软件拟合烟尘中的 CN 分子谱线, 获得拟合数据, 同时得到 CN 分子的振动温度为 8 000 K, 转动温度为 7 700 K。制备含铅的秸秆样品, 将相同质量的两份样品分别浸泡在不同浓度的乙酸铅溶液中, 并进行烘干处理。对两种样品进行 LIBS 探测并得到光谱图, 通过对比含铅秸秆样品与原始秸秆样品, 含铅秸秆样品的光谱图中多出波长为 357.261, 363.898, 368.370, 373.945 和 405.747 nm 的五条谱线, 与 NIST 数据库对比发现五条谱线都为铅元素的光谱线。以 Ca II (393.329 nm)谱线为参考线对含铅样品的光谱图进行归一化处理, 观察到含铅浓度高的样品光谱图中铅的特征峰值强度比含铅浓度低的样品光谱图中铅的特征峰值强度高, 验证了激光诱导击穿光谱技术对秸秆燃烧烟尘中重金属元素的半定量分析的可行性。

关键词 激光诱导击穿光谱; 秸秆燃烧; 重金属; 元素分析

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3292-06

引言

近几年, 在部分地区焚烧秸秆的现象时有发生, 对当地的生态环境造成的严重的污染, 产生的颗粒物飘散到大气中使雾霾天气加重。焚烧秸秆会生成大量的有毒物质, 其中重金属元素会随着烟尘颗粒物飘散到空气中, 对人与其他生物的健康造成了巨大的威胁^[1-2]。

秸秆燃烧造成的空气污染日趋严重, 对秸秆焚烧烟尘在空气中产生的重金属元素的在线探测迫在眉睫。传统的重金

属元素检测方法主要包括原子荧光光谱法以及 X 射线光谱法等^[3-4], 然而这些检测方法具有样品处理时间长或检测元素单一等弊端, 不适合用于元素的在线实时检测。激光诱导击穿光谱(laser induced-breakdown spectroscopy, LIBS)技术有望实现在线探测。LIBS 技术将高能量激光脉冲聚焦在待测样品上产生高温等离子体, 其中部分粒子会吸收能量跃迁到高能级, 这些激发态的粒子从高能级跃迁到低能级时产生与元素相关的特征谱线, 对发射光谱进行定性与定量分析, 从而得到样品的元素种类与含量。LIBS 技术具有多元素分析同时进行、检测时间短、实时性好、样品损失小等优

收稿日期: 2019-09-18, 修订日期: 2020-01-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0212700), 国家自然科学基金项目(U1932149)资助

作者简介: 丁鹏飞, 1995 年生, 江苏省大气海洋光电探测重点实验室(南京信息工程大学)硕士研究生

e-mail: 20181217002@nuist.edu.cn * 通讯联系人 e-mail: yuzhu.liu@gmail.com

点^[4-6], 被广泛应用于各个领域^[7-11]。尽管 LIBS 技术发展了很多年, 应用领域很广泛, 但是在秸秆燃烧的重金属元素在线激光探测中未见文献报道。本研究采用 LIBS 技术对秸秆燃烧烟尘进行在线探测, 对重金属元素进行在线的定性半定量分析, 为秸秆焚烧的治理提供实验依据。

1 实验部分

实验原理已在前期工作展示^[12]。采用 Continuum 公司所生产的 Nd:YAG 单脉冲激光器, 激光波长为 1 064 nm, 单脉冲最大能量为 680 mJ。为了探测信号的稳定性和达到最理想的实验效果, 使用的激光束能量为 290 mJ · pulse⁻¹, 重复频率为 10 Hz, 脉冲时间宽度为 8 ns。使用 Avantes 公司生产的光谱仪 (AvasSpec-ULS2048-4Channel-usb2.0), 光谱的检测范围为 200~890 nm, 分辨率为 0.13 nm, 光谱仪的延迟时间设置为 6 μs。激光光束经过反射镜和聚焦透镜 ($f=150$ mm) 聚焦于周围的空气、烟雾。聚焦斑直径约为 100 μm

并产生高温粒子, 粒子从高能级跃迁到低能级产生的辐射光被耦合进入光纤, 通过光纤传输到光谱仪中, 计算机记录光谱数据。实验所用的秸秆样品为华东地区的成熟水稻茎叶。

2 结果与讨论

2.1 秸秆燃烧烟尘 LIBS 在线检测与空气 LIBS 在线检测光谱的对比

常温环境分别对秸秆燃烧烟尘和空气进行 LIBS 光谱的在线检测, 通过光谱仪分析得到光谱图。在 LIBS 实验数据采集与分析的过程中, 波长漂移现象的存在不可避免, 必须对所得到的光谱进行波长校准。通过对光谱中的谱线数据与 NIST 数据库进行对比, 对谱线进行元素标定。将标定后的空气光谱图与烟尘光谱图进行对比, 结果如图 1 和图 2 所示。空气中探测到 N, O, H_α 和 H_β 等元素的存在, 秸秆燃烧烟尘中除了探测到 O 和 H_α 元素外,

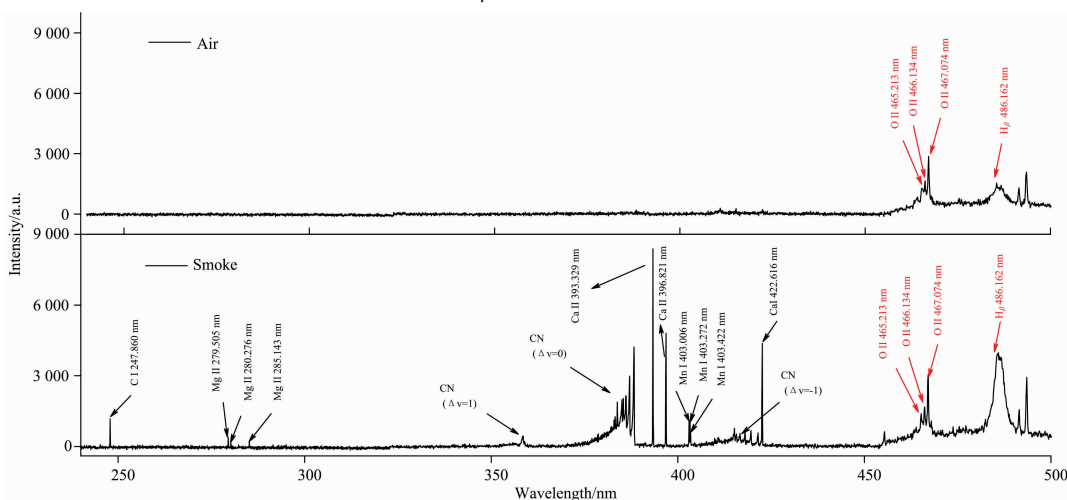


图 1 空气与秸秆燃烧烟尘在 240~500 nm 波段的特征光谱图

Fig. 1 Characteristic spectrum of air and straw smoke at bands of 240~500 nm

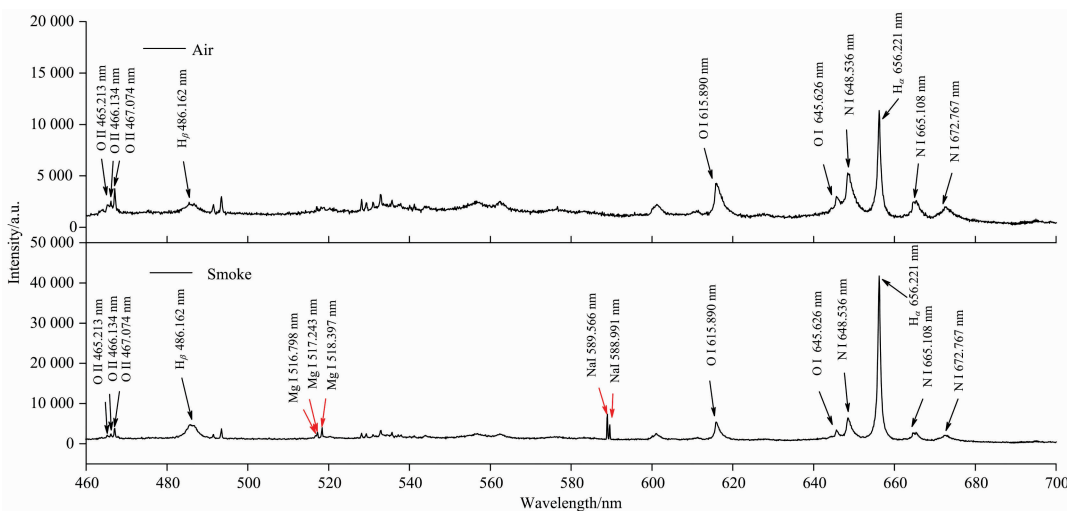


图 2 空气与秸秆燃烧烟尘 460~700 nm 波段的特征光谱图

Fig. 2 Characteristic spectrum of air and straw smoke at bands of 460~700 nm

还探测到 C, Mg, Ca 和 Mn 等元素的存在,同时还探测到了 CN 分子谱线。通过对比空气与秸秆燃烧烟尘的光谱,可以看出,随着秸秆燃烧,秸秆中的金属元素会随着烟尘飘散到空气中,可以通过光谱仪采集到烟尘中金属元素的光谱信号,同时空气中如 N, O 和 H₂ 等非金属元素也被探测到。

2.2 对秸秆燃烧烟尘 LIBS 在线探测光谱的定性与分析

对秸秆燃烧烟尘进行 LIBS 在线检测,并对得到的光谱图进行波长校准,校准后的谱线如图 3 所示。对光谱中的谱

线数据与 NIST 数据库进行对比,对谱线中的元素进行定性分析。可以观察到,随着秸秆燃烧,烟尘飘散到空气中的元素包括 C, Mg, Ca, Mn, Na 和 K 等元素。在 240~430 nm 波段主要有金属元素,其中 Mn 元素为重金属元素,过量的吸入会危害人的身体健康,同时还探测到 CN 分子谱线。在 460~900 nm 波段主要元素为空气中的 N, O, H₂ 和 H₂ 元素,同时还观测到 Na, Mg 和 K 等金属元素。

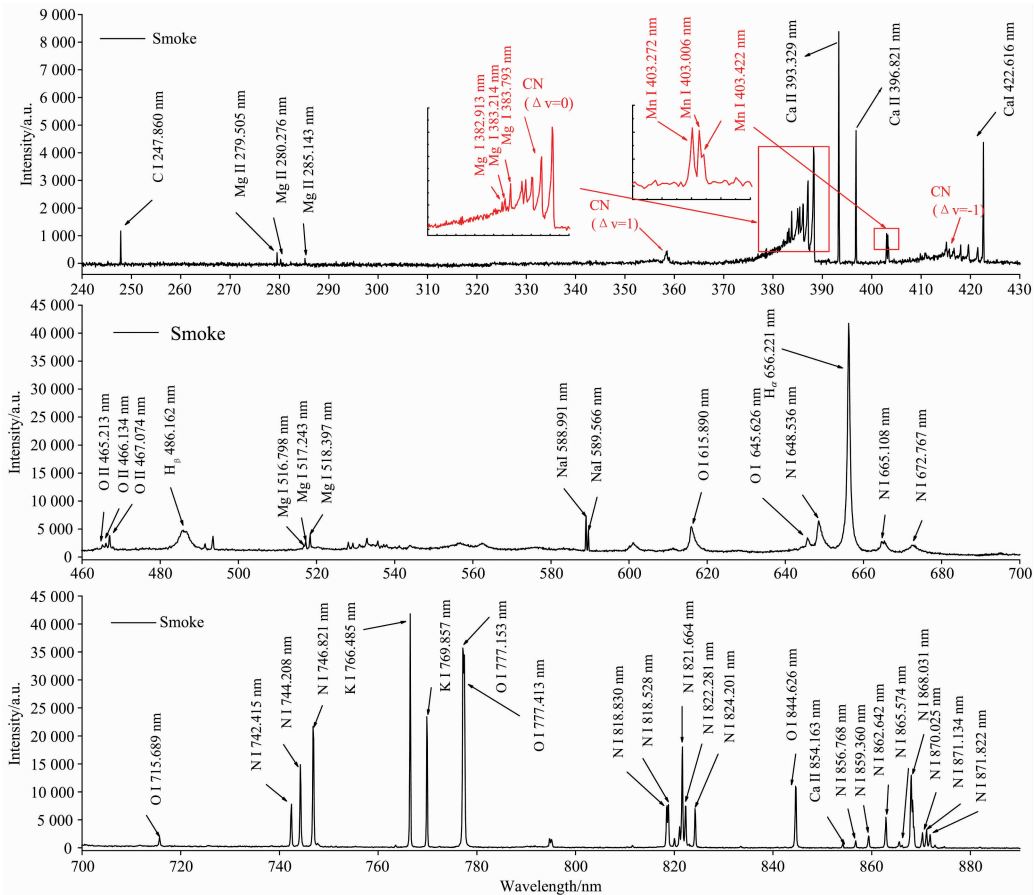


图 3 秸秆燃烧烟尘在 240~890 nm 波段的特征光谱图

Fig. 3 Characteristic spectrum of smoke straw combustion at band of 400~890 nm

2.3 对 CN 分子光谱的模拟以及温度计算

如图 4 所示,实验在秸秆燃烧烟尘中探测到了 CN 分子光谱,秸秆含有的一部分 C 元素与空气中的 O₂ 发生反应产生 CO₂ 分子,CO₂ 分子在脉冲激光照射下与空气中的 N₂ 发生反应生成 CN 分子。在相同实验条件下对激光焦点处进行人工吹气,人呼出的气体含有 CO₂ 分子,对气体进行光谱采集,同样探测到了 CN 分子。利用 LIFBASE^[13] 双原子分子光谱仿真软件对实验探测到的 CN 分子光谱进行拟合,得到 CN 分子光谱的拟合图像,并得到 CN 分子的振动温度为 8 000 K,转动温度为 7 700 K。将人工吹气产生的 CN 分子光谱与秸秆燃烧烟尘光谱以及通过计算拟合出的 CN 分子光谱进行对比,如图 4 所示。

2.4 对含 Pb 秸秆燃烧烟尘的 LIBS 在线探测与分析

通过秸秆燃烧烟尘实验,观测到秸秆所含有的重金属元

素 Mn 会随秸秆燃烧飘散到空气中。实验通过制备含重金属 Pb 的秸秆样品,并对含 Pb 的秸秆燃烧烟尘进行 LIBS 探测,对铅元素进行半定量分析。在制备实验样品中,把秸秆样品分为两份,每份秸秆质量相同。制备出两种不同浓度的溶液,将两份秸秆样品分别浸泡在不同浓度的 (CH₃COO)₂Pb·3H₂O 溶液中,浸泡时间为 24 h,浸泡完成后对样品进行烘干处理,烘干温度为 30 °C。对含不同浓度的 Pb 的秸秆燃烧烟尘进行 LIBS 在线探测,两种含 Pb 样品的光谱与原始秸秆燃烧烟尘光谱如图 5 所示。通过对比两种含 Pb 光谱图与原始秸秆燃烧烟尘的光谱图,可以发现含 Pb 秸秆燃烧灰中的光谱图明显多出了 5 条波长分别为 357.261, 363.898, 368.370, 373.945 和 405.747 nm 的谱线。通过与 NIST 的数据库对比可以看出这些谱线全部都是 Pb 元素的光谱线。选取 Ca II (393.329 nm) 谱线为参考谱线,

对含 Pb 的秸秆燃烧烟尘光谱进行归一化处理, 对比两种含不同浓度的 Pb 的秸秆燃烧烟尘的光谱, 发现经过归一化处理, 在两种样品燃烧烟尘中探测出的 Ca II (393.329 nm) 谱

线强度是基本相同的, 在含 Pb 量高的秸秆燃烧烟尘的光谱中, Pb 元素的特征峰值强度较高, 在含 Pb 量低的秸秆燃烧烟尘的光谱中, 探测到 Pb 元素的特征峰强度较低。

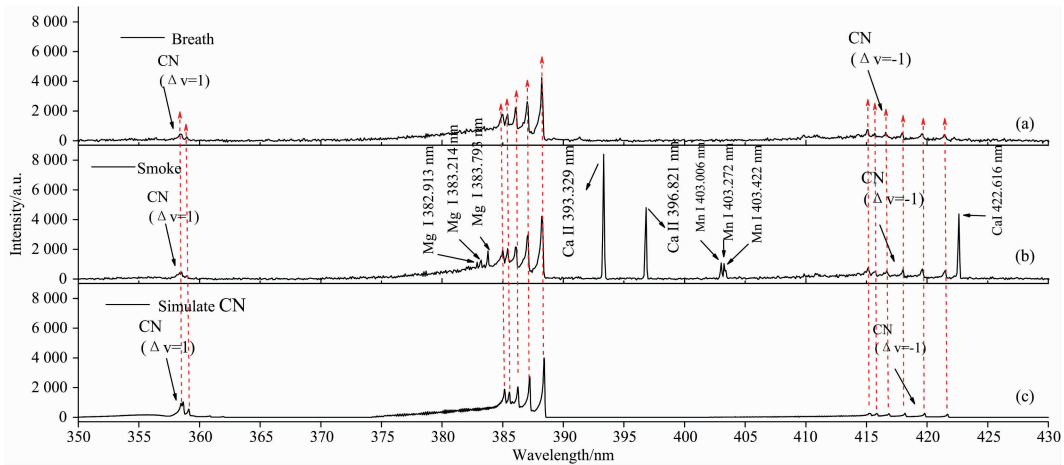


图 4 CN 分子光谱的模拟图与样品燃烧的 CN 分子光谱图

(a): 人体呼出气体; (b): 秸秆燃烧烟尘; (c): LIFBASE 对 CN 基团理论拟合

Fig. 4 The simulation diagram of CN molecular spectrum and the experimental CN molecular spectrum diagram of sample combustion

(a): LIBS of breath; (b): LIBS of smoke; (c): LIFBASE fitting

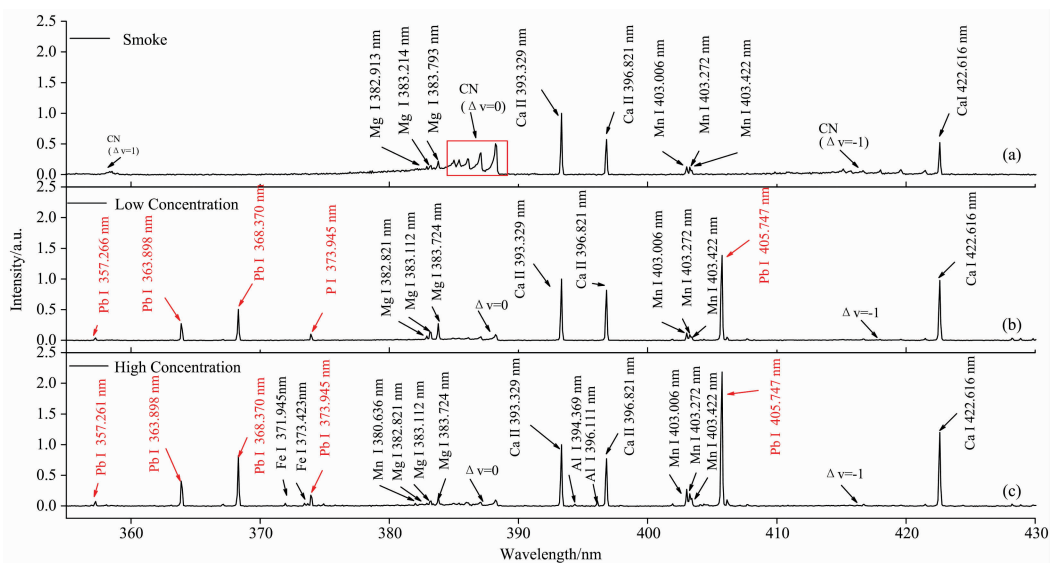


图 5 原始秸秆燃烧烟尘与含 Pb 秸秆燃烧烟尘的 LIBS 光谱图

(a): 烟尘 LIBS 谱; (b): 含低浓度 Pb 烟尘的 LIBS 谱; (c): 含高浓度 Pb 烟尘的 LIBS 谱

Fig. 5 LIBS spectrum of smoke from original straw and the straw containing Pb

(a): LIBS of smoke; (b): LIBS of smoke with low concentration of Pb; (c): LIBS of smoke with high concentration of Pb

3 结 论

激光诱导击穿光谱可以对秸秆燃烧烟尘中的重金属元素进行在线探测, 实验中探测到 C, Mg, Ca, Mn, Na, K, N, O, H_α 和 H_β 等元素。其中 Mn 元素为重金属元素, Mg, Ca, Mn, Na 和 K 等金属元素随秸秆燃烧烟尘溢出到空气中, N,

O, H_α 和 H_β 元素为空气中元素。同时还探测到 CN 的分子光谱, 再对 CN 进行计算拟合得到 CN 的振动温度为 8 000 K, 转动温度为 7 700 K。制备出含 Pb 的秸秆样品, 以 Ca II (393.329 nm) 谱线为参考谱线, 对其燃烧烟尘进行半定量分析, 探测到的 Pb 元素特征峰强度随着样品中添加的 Pb 元素量的增加而增加, 从而实现了秸秆燃烧烟尘中的重金属 Pb 元素的半定量分析。

References

- [1] Jørgensen J T, Johansen M S, Ravnskjaer L, et al. *Neurotoxicology*, 2016, 55: 122.
- [2] Beal A, Almeida F, Moreira C A B, et al. *Anal. Methods*, 2018, 10(30): 3745.
- [3] Vyhnanovsky J, Kratzer J, Benada O, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2018, 1005: 16.
- [4] Mansoori A, Roshanzadeh B, Khalaji M, et al. *Opt. Lasers Eng.*, 2011, 49(3): 318.
- [5] Choi J J, Choi S J, Yoh J J. *Appl. Spectrosc.*, 2016, 70(9): 1411.
- [6] Aragón C, Aguilera J A. *Anal. Chim. Acta*, 2018, 1009: 12.
- [7] Jia Y, Zhao N, Fang L, et al. *Plasma Sci. Technol.*, 2018, 20(9): 131.
- [8] Moncayo S, Manzoor S, Rosales J D, et al. *Food Chemistry*, 2017, 232: 322.
- [9] Bak M S, McGann B, Carter C, et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49: 125202.
- [10] Nozari H, Rezaei F, Tavassoli S H, et al. *Physics of Plasmas*, 2015, 22: 093302.
- [11] Pagnotta S, Lezzerini M, Campanella B, et al. *Spectrochim. Acta B At. Spectrosc.*, 2018, 146: 9.
- [12] Qu Y, Zhang Q, Yin W, et al. *Optics Express*, 2019, 27(12): A790.
- [13] Luque J, Crosley D R. *SRI Int. Rep. M*, 1999, 99: 99.

In Situ Online Detection of Straw Burning Smoke *via* Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique

DING Peng-fei¹, LIU Yu-zhu^{1, 2*}, ZHANG Qi-hang¹, YAN Yi-hui¹, YIN Wen-yi¹, CHEN Yu¹

1. Jiangsu Key Laboratory for Optoelectronic Detection of Atmosphere and Ocean, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China
2. Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology (CICAET), Nanjing 210044, China

Abstract The burning of straw has great harm to the atmospheric environment. During the combustion process, heavy metal elements will float into the air along with the smoke, causing a certain degree of pollution to the atmospheric environment. Therefore, it is of great significance to detect the heavy metal elements that spread into the air with the smoke of straw combustion. Laser Induced breakdown Spectroscopy (LIBS) is used to detect the straw smoke, and to analyze the heavy metal. The experimental setup consists of Nd : YAG single pulse laser (wavelength: 1 064 nm, laser energy: 290 mJ · pulse⁻¹, frequency: 10 Hz), Avantes spectrometer (AvasSpec-ULS2048-4Channel-usb2.0, spectral range: 200 ~ 890 nm, resolution: 0.13 nm), reflector, focusing lens (focal length: 150 mm), pulse delay generator. The delay time of spectrometer was set at 6 μs. The laser beam is focused on the smoke by the lens, and generates high-temperature plasma. The LIBS spectrum signal is obtained by the spectrometer. The samples were mature rice stems and leaves in east China. For the LIBS detection of air, N, O, H_α, and H_β elements can be observed in the spectra. Under the same experimental conditions, the smoke of the burning straw was detected by LIBS and the spectrum demonstrates that the smoke consists of C, Mg, Ca, Mn, Na, K and other elements. The observation of the heavy metal element Mn verifies the feasibility of the LIBS detection of heavy metal elements in smoke of burning straw. At the same time, the molecular spectrum of CN radical was observed in the smoke spectrum. CO₂ molecules generated in the combustion process of straw could react with N₂ in the air under the irradiation of laser to form CN molecules. Then the detection of the breathing of human by LIBS was carried out under the same condition, and CN emission bands were also observed in the obtained spectra. What's more, LIFEbase software is used to fit the emission bands of the CN molecule. Moreover, the result shows that the vibration temperature and rotation temperature of CN molecules are 8 000 and 7 700 K, respectively. Straw samples containing Pb were prepared by using lead acetate solution. Two samples of the same quality were soaked in different concentrations of Pb solution and dried. Online in situ LIBS detection was carried out on the two samples, and the spectra were obtained. By comparing the straw samples containing Pb with the original straw samples, five spectral lines with wavelengths of 357.261, 363.898, 368.370, 373.945 and 405.747 nm were found in the spectrum of the straw samples containing Pb. Compared with the NIST database, it is found that the five spectral lines are all characteristic spectral lines of Pb. Taking Ca II (393.329 nm) as a reference line in the signal normalization process, the intensity of Pb line in the sample with the high concen-

tration of Pb is significantly higher than that in the sample with the lower concentration of Pb. It verifies that the online in situ LIBS detection is promising to apply to the semi-quantitative analysis of heavy metals of straw combustion and soot.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); Straw burning; Heavy metal; Elemental analysis

(Received Sep. 18, 2019; accepted Jan. 12, 2020)

* Corresponding author