

文章编号: 1001-3806(2015)04-0537-04

含铅污泥中 Pb 的激光诱导击穿光谱定量反演研究

余 洋, 赵南京*, 王 寅, 方 丽, 孟德硕, 胡 丽, 马明俊, 刘建国

(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, 合肥 230031)

摘要: 为了实现含铅污泥中 Pb 的快速定量反演分析, 选取 Pb I:405.78nm 为分析线, 从谱线强度、信背比以及信号的相对标准偏差三方面研究了激光能量对含铅污泥中铅的激光诱导击穿光谱特性的影响。在 23.1mJ ~ 135.4mJ 范围内, 谱线强度随激光能量线性增加, 信背比先增加后降低最终趋于稳定, 信号的相对标准偏差随着激光能量的增加先减小后趋于稳定。配制了不同质量分数含铅污泥的样品, 获得了铅的定标曲线。结果表明, 在质量分数为 0.001118 ~ 0.020115 范围内, 谱线强度与 Pb 含量之间有良好的线性关系, 相关系数达到 0.991; 在此方法下, 得到含铅污泥的 Pb 含量测量值与实际值之间的相对误差为 8.72%。此方法能够实现含铅污泥中 Pb 的快速定量反演检测。

关键词: 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 含铅污泥; 激光能量; 定量反演分析

中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2015.04.024

Quantitative retrieval research of Pb in lead slime by laser induced breakdown spectroscopy

YU Yang, ZHAO Nanjing, WANG Yin, FANG Li, MENG Deshuo, HU Li, MA Mingjun, LIU Jianguo

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

Abstract: In order to achieve fast quantitative retrieval analysis of Pb in lead slime, Pb I:405.78nm was selected as the analytical line. The influences of laser energy on the laser induced breakdown spectroscopy characteristics of Pb in lead slime were discussed from three areas of spectral intensity, the ratio of signal and background and the relative standard deviation of signal. Within the range of 23.1mJ ~ 135.4mJ, line intensity increases linearly with the increase of laser energy, the ratio of signal and background increases at first and then decreases, and eventually stabilizes. The relative standard deviation of the signal decreases at first and then stabilizes with the increase of laser energy. The samples of lead slime with different mass fractions were prepared and the calibration curve of Pb was obtained. The results show that within the range of mass fraction of 0.001118 ~ 0.20115, spectrum intensity has the good linear relationship with Pb content. The correlation coefficient reaches 0.991. With this method, the relative error between measurement value and real value of Pb content of lead slime is 8.72%. This method can provide fast and quantitative retrieval measurement of Pb in lead slime.

Key words: spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; lead slime; laser energy; quantitative retrieval analysis

引 言

随着工业和经济社会的发展, 重金属污染日益严

重, 近年来重金属污染事件频发, 给生态环境带来严重影响并造成巨大经济损失。重金属铅易被肠胃吸收, 通过血液影响酶和细胞的新陈代谢。摄入过量的铅将严重影响人体健康, 会引起贫血、神经机能失调和肾损伤^[1]。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^[2], 其含铅量较高, 铅蓄电池在生产和使用过程中产生的含铅废物被列入《国家危险废物名录》(1998-07-01 实施), 属于危险废物, 如不进行适当处理, 它会对大气、水体和土壤造成严重污染, 最终影响人类的身体健康。

目前, 固体废弃物的检测仍以实验室分析方法为主, 如电感耦合等离子体质谱法 (inductively coupled

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61378041); 国家八六三高技术研究发展计划资助项目 (2013AA065502; 2014AA06A513); 安徽省杰出青年科学基金资助项目 (1108085J19); 中国科学院仪器设备功能开发技术创新基金资助项目 (yg2012071)

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的研究。

* 通讯联系人。E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2014-06-06; 收到修改稿日期: 2014-09-19

plasma mass spectrometry, ICP-MS)、火焰式原子吸收光谱法(flame atomic absorption spectrometry, FLAA)等,这些方法在测量前需要对样品进行复杂的前处理,而且分析时间长,无法实现对污染物中重金属的快速检测。而激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)^[3]凭借其突出的优点,经过几十年的发展,如今已经在燃烧、冶金^[4-5]、艺术品鉴定^[6]、岩石^[7]以及钢材的多成分分析^[8-9]、生物气溶胶的探测和分类^[10]、核反应堆的物质分析^[11]、空间探索^[12]以及土壤^[13]、水体^[14-16]、大气污染物质检测^[17]等许多方面开展研究,但目前并没有在固体废弃物方面展开研究。

本文中利用激光诱导击穿光谱技术对铅蓄电池厂产生的含铅污泥进行定量研究,由于含铅污泥这类固体废弃物没有标准样品且含铅量较高,考虑到自吸收效应^[18],因而本文中尝试采用物理化学性质稳定的石墨粉来配制实验所用样品,以稀释含铅污泥中Pb的含量,避免自吸收效应。通过实验所得的定标曲线反演出含铅污泥中Pb的含量,并与ICP-MS检测结果进行比较,以ICP-MS的测量值作为含铅污泥中Pb含量的实际值,利用此方法得到了较好的实验结果。以上结果说明将激光诱导击穿光谱技术用于含铅污泥的定量分析研究,能够为含铅污泥中Pb的快速检测提供方法支持。

1 实验装置及样品配制

实验系统原理图如图1所示,采用波长1064nm Nd:YAG 脉冲激光器作为激发光源,能量可以连续调节,脉冲宽度10ns,脉冲重复频率1Hz。探测器为ICCD(英国Andor公司i Star型),像素1024×1024,光谱仪发出1个信号给激光器,激光器随即发出1个脉冲

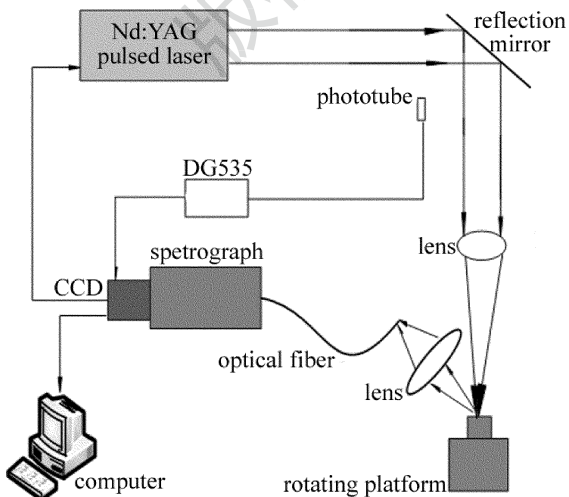


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

激光,光电探测器接收反射镜片上的激光杂散光,将此信号传给DG535(美国斯坦福SRS延迟/脉冲信号发生器),DG535则以此信号为时间起点控制ICCD采集光谱信号的延时和门宽。激光光束经焦距为100mm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20mm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。光谱仪(英国Andor公司Mechell 5000型)可测量的波长范围为200nm~850nm,分辨率0.1nm。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),利用ICP-MS检测其含铅量为0.0447。将含铅污泥与石墨粉(100目)进行混合,配制出含铅质量分数分别为0.001118,0.002235,0.00447,0.006705,0.00894,0.011175,0.01341,0.015645,0.01788,0.020115的样品。用电子天平称3g样品,并在10MPa下将其压制成直径为30mm、厚度为2.8mm的圆饼状样片。

2 实验结果及分析

2.1 光谱测量

实验中记录了样品在240nm~850nm范围内的激光诱导等离子体光谱,含铅污泥中主要含有Pb, Ca, Fe, Al, Mg, Na, Cr, N, O, Si等元素。选取谱线发射强度较大,受基体元素影响较小的Pb I:405.78nm为分析线。图2为样品和空白石墨在404nm~410nm波段内的光谱。图2表明石墨粉中不含Pb,将含铅污泥与石墨粉进行混合配制样品不会对Pb元素的测量造成影响。

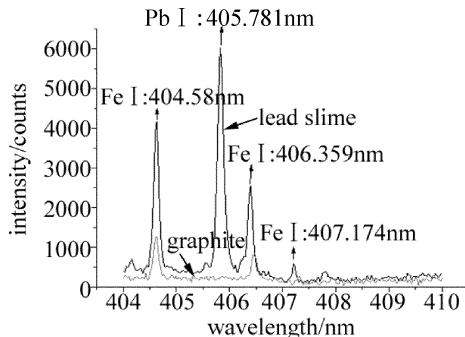


Fig. 2 Plasma emission spectrum of sample and graphite within the wavelength range from 400nm to 410nm

2.2 激光能量

激光能量是决定等离子体性质的一个重要参量,它决定等离子体信号是否产生以及信号产生的好坏。在实验中,选择延迟时间为1μs,探测器门宽5μs,每个光谱数据由10次激光脉冲累加,在每个激光能量下对

样品测量 10 次,最终的结果由 10 次测量的光谱数据平均得出。实验中激光能量分别设定为 23.1mJ,24.4mJ,28.8mJ,34.8mJ,40mJ,45.5mJ,53.3mJ,59.4mJ,67.1mJ,75.3mJ,83.6mJ,103.3mJ,110.9mJ,128.5mJ,135.4mJ。图 3 为 Pb I:405.78nm 谱线信号强度随激光能量的变化关系。

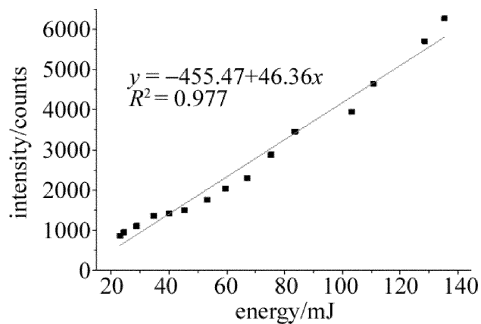


Fig. 3 Relationship of spectrum intensity of Pb I:405.78nm and laser energy

由图 3 可见,激光能量在 23.1mJ ~ 135.4mJ 范围内,Pb I:405.78nm 谱线强度随激光能量线性增加。选取 Pb I:405.78nm 附近 405.19nm ~ 405.42nm 范围内的光谱数据作为背景,图 4 中给出了 Pb I:405.78nm 的信背比(S/B)随激光能量的变化关系。

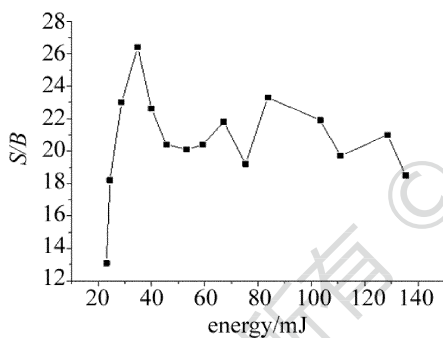


Fig. 4 Relationship of S/B of Pb I:405.78nm and laser energy

图 4 说明激光能量在 23.1mJ ~ 53.3mJ 范围内,Pb I:405.78nm 的信背比先增加后降低;在 59.4mJ ~ 135.4mJ 之间,信背比稳定在一个固定值附近上下波动。信背比先增加后降低的原因是由于当激光能量较小时,谱线的强度也较弱,随着激光能量增加,谱线强度随之显著增加,信背比也就增加;当激光能量进一步增强时,使样品电离出更多的自由电子,而连续背景的产生就是自由电子由自由态变为束缚态的过程中产生的,所以激光能量增强,自由电子数量增多,连续背景信号就会增强,因而信背比又降低,最终稳定在某一水平。

图 5 中给出了 Pb I:405.78nm 的谱线强度的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)随激光能量的变化关系。图 5 表明,激光能量在 23.1mJ ~ 53.3mJ 范围内,RSD 整体上呈下降趋势,这是由于当激光能

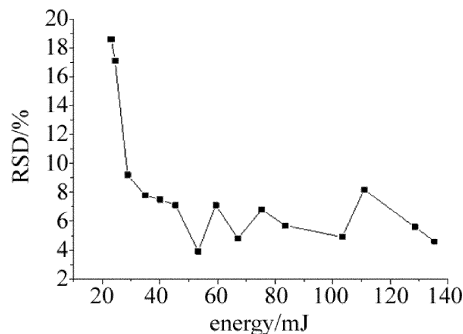


Fig. 5 Relationship of RSD of Pb I:405.78nm and laser energy

量较低时,样品中的 Pb 元素被激发的效率也较低,因而信号的稳定性较差,RSD 也就相对较高;随着激光能量的增加,样品中的 Pb 元素被激发的效率增加,信号的稳定性增强,RSD 随之降低;当能量在 59.4mJ ~ 135.4 mJ 范围内,RSD 稳定在某一恒定值水平上下波动,样品中的 Pb 元素在这一范围内均能被充分激发。

综合考虑 Pb I:405.78nm 的谱线强度、信背比以及谱线信号的相对标准偏差,最终选取 128.5mJ 为最佳激光能量,此时特征谱线 Pb I:405.78nm 具有较高的光谱强度、较大的信背比以及较高的稳定性。

2.3 定量反演

当激光诱导等离子体满足局部热平衡和光学薄等离子体(发射光谱不存在自吸收现象)这两个条件时,则原子谱线的强度与待测样品中元素的含量近似成线性关系,即:

$$I = kC \quad (1)$$

式中, I 为谱线的强度, C 是样品中元素的含量, k 为实验常数。图 6 为 Pb I:405.78nm 的定标曲线。

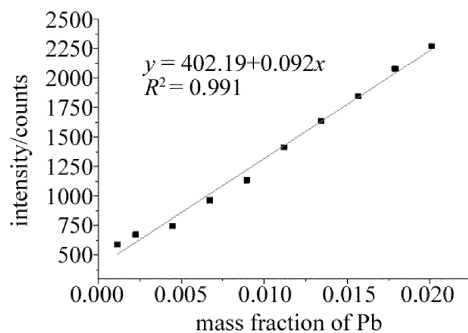


Fig. 6 Calibration curve of Pb I:405.78nm

利用(1)式可根据样品测量的实际谱线强度来反演其样品中元素的含量:

$$C_m = \frac{I_m}{k} \quad (2)$$

反演的准确性则通过与实际样品中元素含量相比较,得出相对误差 Δ ,如下式:

$$\Delta = \frac{|C_m - C_r|}{C_r} \quad (3)$$

式中, I_m 为测量的谱线强度, C_m 为测量的 Pb 元素含量, C_r 为实际的 Pb 元素含量。

通过对含铅污泥原片(含铅量 0.0447)进行 100 次测量平均,得到其光谱强度,利用(2)式反演出含铅污泥原片中 Pb 的含量,则再根据(3)式得出 Pb 含量测量值与实际值的相对误差为 8.72%,尽管与实验室标准方法相比,此相对误差偏高,但已经满足快速检测的要求,弥补了实验室方法的不足,同时随着研究的深入,此相对误差会进一步减小,相应结果如表 1 所示。

Table 1 Measurement results of lead slime

wavelength	average intensity of 100 spectrum/counts	value of measurement	real value	relative error/%
405.78nm	4873	0.048598	0.0447	8.72

3 结 论

利用激光诱导击穿光谱技术对含铅污泥中的 Pb 元素进行了实验测量,从分析线的选取、最佳激光能量的选择以及定量反演分析三方面开展研究,得到以下结论:(1)综合考虑谱线强度、信背比(S/B)以及信号的相对标准偏差 RSD 三方面因素,确定了在此实验条件下,最佳的激光能量为 128.5mJ;(2)获得了 Pb 元素的定标曲线,通过计算得到含铅污泥中 Pb 元素含量的测量值与实际值之间的相对误差为 8.72%。

以上结果表明,LIBS 对含铅污泥进行定量反演分析是可行的,能够为含铅污泥的快速定量分析提供方法和技术支持。

参 考 文 献

[1] CHEN Q S, MENG Z F. The development of the detection of lead in water [J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2008, 25(3):66-68 (in Chinese).

[2] DONG Y L. Chemical precipitation-microfiltration process for treatment of wastewater containing lead [D]. Tianjin: Tianjin University, 2004:18-38 (in Chinese).

[3] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. Handbook of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006:1-15.

[4] ROSENWASSER S, ASIMELLIS G, BROMLEY B, et al. Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS [J]. *Spectrochimica Acta*, 2001, B56(4):707-714.

[5] LI J, LU J D, LIN Z X, et al. Experimental analysis of spectra of metallic elements in solid samples by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, 36(11):2882-2887 (in Chinese).

[6] ANGLLOS D. Laser induced breakdown spectroscopy in art and archaeology [J]. *Applied Spectroscopy*, 2001, 55(6):186A-205A.

[7] WANG J S, QIAO D P, LU Y Z, et al. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy in rocks by using intensity normalization method [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2010, 37(1):225-230 (in Chinese).

[8] DONG M R, LU J D, LI J, et al. Properties of laser-induced breakdown spectroscopy between liquid steel and solid steel [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(1):0130002 (in Chinese).

[9] KRAUSHAAR M, NOLL R, SCHMITZ H U. Slag analysis with laser-induced breakdown spectrometry [J]. *Applied Spectroscopy*, 2003, 57(10):1282-1287.

[10] HYBL J D, LITHGOW G A, BUCKLEY S G. Laser-induced breakdown spectroscopy detection and classification of biological aerosols [J]. *Applied Spectroscopy*, 2003, 57(10):1207-1215.

[11] WHITEHOUSE A I, YOUNG J, BOTHEROYD I M, et al. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta*, 2001, B56(6):821-830.

[12] KNIGHT A K, SCHERBARTH N L, CREMERS D A, et al. Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration [J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(3):331-340.

[13] LU C P, LIU W Q, ZHAO N J, et al. Measurement and analysis of lead in soil using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2011(5):053002 (in Chinese).

[14] WANG C L, LIU J G, ZHAO N J, et al. Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(11):1115002 (in Chinese).

[15] RAI N K, RAI A K. LIBS-an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3):835-838.

[16] WANG Y, ZHAO N J, MA M J, et al. Chromium detection in water enriched with graphite based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Technology*, 2013, 37(6):808-811 (in Chinese).

[17] LAZZARI C, ROSA M D, RASTELLI S, 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.

[18] LAZIC V, BARBINI R, COLAO F, et al. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments [J]. *Spectrochimica Acta*, 2001, B56(6):807-820.