

文章编号: 1001-3806(2022)05-0663-05

利用 LIBS 技术对电烙铁的烟雾进行在线分析

罗宇恒^{1,2}, 万恩来², 刘玉柱^{1,2,3*}

(1. 南京信息工程大学 教师教育学院, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学 江苏省大气海洋光电探测重点实验室, 南京 210044; 3. 南京信息工程大学 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044)

摘要: 为了研究电烙铁工作时焊接含铅锡线产生的烟雾对局域空气的污染, 设计了一套基于激光诱导击穿光谱技术(LIBS)的实验系统, 对电烙铁焊接含铅锡线的烟雾进行在线分析, 在烟雾的光谱中发现了重金属元素铅的特征谱线。使用元素内标法对铅元素进行定量分析, 通过分析铅元素的等离子体温度与电子数密度的相关特性, 验证了实验所得光谱的有效性。结果表明, 通过拟合曲线获得铅元素的检出限为 19.35×10^{-5} ; 对比传统化学的化验方法, 基于激光诱导击穿光谱的电烙铁焊接锡线的场景检测实验系统和方法具有在线、原位、快速的优越性。该研究对解决电烙铁工作时室内空气的污染, 减轻对使用者健康造成的危害是有帮助的。

关键词: 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 定量分析; 烟雾

中图分类号: O433.5⁺4 文献标志码: A doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2022.05.014

Online detection of smoke from the electric iron by LIBS

LUO Yuheng^{1,2}, WAN Enlai², LIU Yuzhu^{1,2,3}

(1. School of Teacher Education, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric and Ocean Optoelectronic Detection, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: In order to explain the local air pollution caused by the smoke produced by soldering leaded tin wire with electric soldering iron, an experimental system based on laser induced breakdown spectroscopy was designed to analyze the smoke produced by soldering leaded tin wire with electric soldering iron, and the characteristic spectral line of heavy metal lead was found in the smoke spectrum. Lead was quantitatively analyzed by internal standard method, and the detection limit of lead was 19.35×10^{-5} by fitting the curve. By analyzing the correlation between the plasma temperature and electron number density of lead, the validity of the experimental spectrum was verified. The results show that the experimental system and method of scene detection of electric soldering tin wire based on laser-induced breakdown spectrum have advantages of on-line, in-situ and fast when compared with the traditional chemical test method.

Key words: spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; quantitative analysis; smoke

引言

在使用电烙铁进行焊接工作时, 焊接处会持续产生烟雾。由于焊接处有铅、锡、铜等金属, 那么在焊接时这些金属可能会以化合物的形式存在于烟雾中, 造

成局域空气污染, 对人体的健康造成危害^[1]。因此, 对焊接处的烟雾进行快速检测意义重大。

目前基于化学方法检测烟雾的方法是通过收集器收集烟雾, 得到样品, 用各种试剂检测烟雾成分, 没有办法实现原位、多元素在线检测。同时, 由于电烙铁焊接锡线产生的烟雾中重金属污染是微量且实时的, 对化学方法检测的精确性和实时性提出了很大的挑战。现阶段, 关于电烙铁焊接锡线时产生的烟雾检测方面的研究尚鲜见报道。而基于光学技术的激光诱导击穿光谱技术有望实现对烟雾的在线检测^[2]。激光诱导击穿光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种对等离子体发射光谱进行分析以确定样

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1932149); 江苏省高校青蓝工程资助项目; 安徽省重点研发计划资助项目(202104i07020009)

作者简介: 罗宇恒(2000-), 男, 大学本科生, 主要从事光学方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: yuzhu.liu@gmail.com

收稿日期: 2021-06-08; 收到修改稿日期: 2022-03-11

行元素标定, 标定结果如图 2 所示。经过整理, 得出了电烙铁焊锡烟雾的光谱谱线的鉴别表, 见表 1。烟雾中观察到 Sn, Pb, Fe, Na, K 等金属元素, 还检测到 N, O, C 等非金属元素。

Table 1 Characteristic spectral lines of the main elements in smoke

element	characteristic spectral lines/nm
Sn	235.48, 242.95, 270.65, 283.99, 286.33
Pb	220.35, 283.30, 363.95, 368.34, 373.95, 405.78
Fe	238.20, 239.56, 248.32, 274.93, 275.57
N	742.36, 744.22, 746.83
Ca	393.36, 396.98, 558.87, 612.22, 616.21, 854.2
K	766.48, 769.89
Na	588.99, 589.59
Mg	279.55, 280.27, 285.21
O	777.19, 844.63

在 363.95nm, 368.34nm, 373.99nm, 405.78nm 处发现 Pb 的特征谱线, 并满足 NIST 数据库中实验得出的铅元素谱线强度关系, 验证了电烙铁焊接含铅锡线时产生的烟雾中含有重金属铅的猜想。进行电烙铁焊接时需要精细操作, 这意味着人们需要靠近焊接点, 则铅元素会通过人们的呼吸道进入人体, 不仅影响人体血红蛋白的合成, 诱发溶血, 而且破坏消化系统的粘膜, 造成萎缩性胃炎^[17-18]。

2.2 对烟雾中铅元素的定量分析

仅仅从使用含铅锡线的电烙铁工作产生的烟雾中检测出铅元素还不能说明含铅锡线对工作人员健康的危害, 实验中要对烟雾中的铅元素进行定量分析, 大致估算出烟雾中铅元素的含量, 以此来证明使用电烙铁焊接含铅锡线的危险。实验中采用的是元素内标法^[19-20]。

将样品分成 3 份浸泡在不同质量分数的 (CH₃COO)₂Pb · 3H₂O 溶液中, 在 40℃ 的低温下烘干。经过计算, 3 份样品中铅元素的质量分数为 5 × 10⁻⁵, 10 × 10⁻⁵, 20 × 10⁻⁵。通过 LIBS 技术能够得到各个样品的光谱。以含铅元素质量分数为 20 × 10⁻⁵ 的样品的光谱为例; 通过比较添加质量分数为 20 × 10⁻⁵ 铅元素的样品与未添加任何物质的原始样品的光谱, 选取 340nm ~ 420nm 这一段光谱分析。如图 3 所示。

由图 3 可知, 363.95nm, 368.34nm, 373.99nm, 405.78nm 这 4 条为铅的特征谱线。对铅元素的定量分析就由此为基础。

由 Lomakin-Scheibe 公式:

$$I = aw^b \quad (1)$$

式中, I 为谱线的观察强度, a 是实验常数, w 是目标元

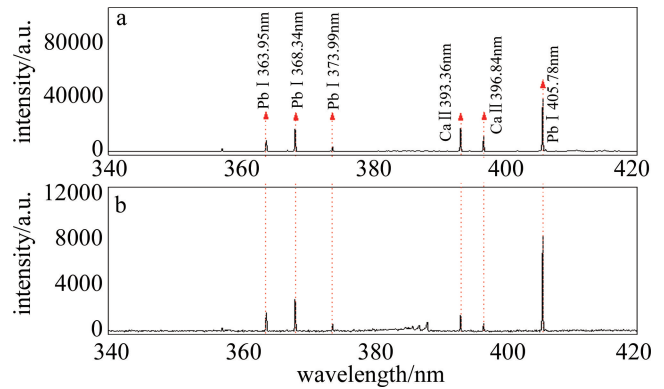


Fig. 3 Comparison of smoke spectrum
a—spectrum of sample (mass fraction of 20 × 10⁻⁵) b—spectrum of untreated sample

素的质量分数, b 是自吸收系数。若忽略自吸收, 即 $b = 1$, 则 (1) 式可以改写为:

$$I = aw \quad (2)$$

由于在不同的实验中, a 的值是不同的, 但是使用内标法可以消除实验常数 a 对实验的影响。由于电烙铁烟雾中没有钙元素, 且在不同实验中, 钙元素是不变的, 因此, 本实验中选取 Ca II 393.36nm 为参考谱线, 则公式可以改写为:

$$\frac{I_{Pb}}{I_{Ca}} = \frac{a_{Pb}w_{Pb}}{a_{Ca}w_{Ca}} \quad (3)$$

进一步可化简为:

$$I_{\sum_i} = Aw_{Pb} \quad (4)$$

式中, I_{\sum_i} 为 4 条铅元素特征谱线的相对光强的和, w_{Pb} 为铅元素的质量分数, A 为常数。以 I_{\sum_i} 为 y 轴, 以 w_{Pb} 为 x 轴, 用不同质量分数的样品重复实验, 得到图 4。由图 4 可知, 拟合曲线与特征谱线光强有较好的线性关系, 因此根据定标曲线, 结合实时的空气颗粒物质量分数, 即可得到空气中的铅元素质量分数。

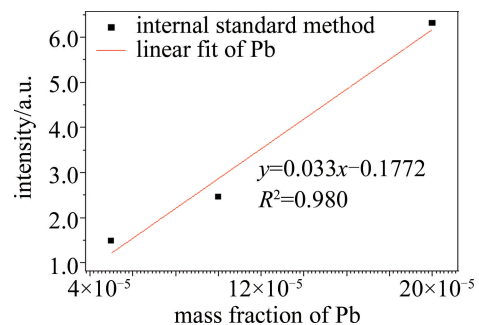


Fig. 4 Linear fitting curve of the characteristic spectrum

2.3 Pb 元素的检出限

检出限 (limit of detection, LOD) 是样品中检测出待测物质的最小质量分数, 是评价一个检测方法的重要指标。本实验中使用的元素内标法对待测样品中铅

元素的含量有一定的要求,若铅元素质量分数过小,会导致背景光与样品中铅元素的特征谱线混淆,增大实验误差。因此,通过 LIBS 的检出限公式,结合铅元素的定标曲线,计算出铅元素的检出限:

$$L_{\text{LOD}} = 3\sigma/K \quad (5)$$

式中, σ 是 340nm~350nm 波段多次实验求得的背景光强度的标准差, K 是上文计算的铅元素定标曲线的斜率。经过计算,得出烟雾中铅元素的检出限为 19.35×10^{-5} 。

2.4 局部热平衡判定

当等离子区域需要满足局域热平衡(local thermal equilibrium, LTE)态,即粒子需要满足 Boltzmann 分布时,样品中的铅元素质量分数与其特征谱线的强度才回近似线性关系。因此,为了验证本实验对铅元素进行定量分析的可行性,需要判断等离子区域是否在实验中处于 LTE 态^[21]。

利用 McWhirter 准则:

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} \times T^{\frac{1}{2}} \times \Delta E^3 \quad (6)$$

式中, n_e 代表等离子体的电子数密度(单位为 cm^{-3}), T 代表等离子温度(单位为 K), ΔE 代表所选相关元素相邻能级间最大能级差(单位为 eV)。当实验光谱满足(6)式时,光谱有效。

2.4.1 等离子体的温度 T 使用 Boltzmann 直线法可以计算出(6)式中的 T 。由 Saha-Boltzmann 方程^[22]:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda}{A_{ij}g_k}\right) = -\frac{1}{K_B T} E + \ln\left[\frac{hcN_s}{U_s(T)}\right] \quad (7)$$

式中, λ 和 I_{ij} 分别表示特征谱线波长和强度, A_{ij} 是原子或者离子的跃迁几率, g_k 是电子或者离子跃迁至上能级的统计权重, k 表示上能级的序号, K_B 为 Boltzmann 常数, T 是等离子温度, E 是电子或者是离子跃迁至上能级所需的激发能, c 是真空中光速, h 是 Planck 常数, N_s 是电子数密度, $U_s(T)$ 是电子或者是离子的配分函数,下标 s 是电离次数。

选取铅元素质量分数为 20×10^{-5} 的样品,根据 LIBS 中的 357.27nm, 363.95nm, 368.34nm, 373.99nm, 405.78nm 这 5 条为铅的特征谱线的波长 λ 和强度 I_{ij} , 在 NIST 数据库中查寻这 5 条铅元素特征谱线各自跃迁的机率 A_{ij} 、跃迁至上能级的统计权重 g_k 和激发能 E ,通过线性拟合的方法得到等离子温度 T 。如图 5 所示,经过计算得温度 $T=7143\text{K}$ 。横坐标 E_k 表示上能级能量。

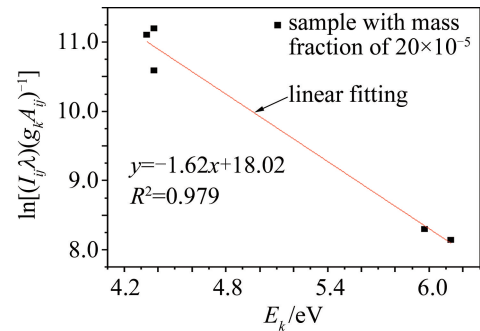


Fig. 5 Saha-Boltzmann for Pb line fitting

2.4.2 电子数密度 Stark 展宽是电子能级在外电场作用下发生能级分裂而出现的能级展宽,与电子数密度有关。因此可以通过谱线的半峰全宽 w_0 和电子数密度 n_e 之间的关系求得 n_e :

$$w_0 \approx 2\omega \frac{n_e}{10^{16}} \quad (8)$$

式中, ω 表示碰撞展宽系数。选取 405.78nm 铅元素的特征谱线,得到半峰全宽为 0.295nm,计算得电子数密度为 $1.68 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。

实验中,5 条铅元素特征谱线中最大能级差 $\Delta E = 3.4693\text{eV}$,等离子体温度 $T=7143\text{K}$,得出电子数密度阈值为 $8.038 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$,小于 $1.68 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。因此,实验中的等离子体满足(6)式,即本实验中得到的光谱为有效光谱。

3 结论

使用基于 LIBS 技术的自行设计的实验系统对电烙铁焊锡线时产生的烟雾进行在线分析,在烟雾中发现多种金属元素(包括重金属元素铅),说明了使用含铅锡线会导致局域重金属空气污染。本实验中以 Ca II 393.36nm 为参考谱线,使用元素内标法对铅元素进行定量分析得到了定标曲线,该曲线的线性相关系数为 0.980,并计算出铅元素的检出限为 19.35×10^{-5} 。为了验证光谱的有效性,使用 McWhirter 准则对实验光谱进行判定。对 20×10^{-5} 的样品光谱中的 5 条铅元素的特征谱线进行线性拟合,通过 Saha-Boltzmann 方程计算出实验中等离子温度为 7143K。通过 Stark 谱线展宽法估算出电子数密度 $1.68 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$,把计算出的等离子温度和电子数密度代入不等式,满足 McWhirter 准则,验证了实验光谱的有效性。本次实验说明,使用电烙铁进行焊锡操作时,若使用的锡线含铅,则产生的烟雾中也会有重金属铅的存在,对室内空气造成污染,对使用者的健康造成危害。此外,本次实验证明了自行设计的 LIBS 实验系统在检测局域空气污

染方面具有实时性和原位性的优势。

参 考 文 献

- [1] WEI Y H, HUANG Q Ch. The toxicological effect of lead on the human health and its measures of preventing[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2008(4): 62-64 (in Chinese).
- [2] ZHANG Y, ZHANG T L, LI H. Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in environmental monitoring[J]. Spectrochimica Acta, 2021, B181: 56-63.
- [3] PERSHIN S M, COLAO F, SPIZZICHINO V. Quantitative analysis of bronze samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): A new approach, model, and experiment[J]. Laser Physics, 2006, 16(3): 455-467.
- [4] CHEN L, YOU L B, LUO X F, *et al.* Detection of Cd in table salt by LIBS technology[J]. Laser Technology, 2019, 43(1): 6-10 (in Chinese).
- [5] GANG J, CHEN Y Q, YANG Y X, *et al.* Time-resolved high sensitivity signal detection of chromium in aluminum alloy by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2017, 29(9): 156-160 (in Chinese).
- [6] HAN S K, PARK S H, AHN S K. Quantitative analysis of uranium in electrorecovery salt of pyroprocessing using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Plasma Science and Technology, 2021, 23(5): 107-114.
- [7] XIU J Sh, DONG L L, LIN Sh, *et al.* Research progress of laser induced breakdown spectroscopy and other atomic spectroscopy in engine oil detection[J]. Laser Technology, 2018, 42(4): 505-510 (in Chinese).
- [8] MONCAYO S, MANZOOR S, ROSALES J D, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of milk for the detection of adulteration by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Food Chemistry, 2017, 232: 322-328.
- [9] 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).
- [10] BAK M S, MCGANN B, CARTER C, *et al.* Determinants of laser-induced breakdown spectra in N₂-O₂ mixtures[J]. Journal of Physics, 2016, D49: 125202.
- [11] QUE Zh B, LU W X, XIAO W, *et al.* LIBS analysis of heavy metal elements in suspended particulate matter in the Yangtze River[J]. Laser Journal, 2019, 40(5): 31-34 (in Chinese).
- [12] YANG W B, LI B C, HAN Y L, *et al.* Quantitative analysis of trace oxygen concentration in argon and nitrogen based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(10): 1011001 (in Chinese).
- [13] ZHANG L, WANG Zh, DING H B. Application of LIBS in diagnosis of aerosol[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2016, 11(5): 338-346 (in Chinese).
- [14] KHUMAENI A, KURIHARA K, LIE Z S, *et al.* Analysis of sodium aerosol using transversely excited atmospheric CO₂ laser-induced gas plasma spectroscopy[J]. Current Applied Physics, 2014, 14(3): 47-54.
- [15] GUO W L, QIU R, WANG Ch F, *et al.* Detection of chromium in atmospheric aerosol by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2020, 37(6): 745-751 (in Chinese).
- [16] PHONGIKAROON W S. Elemental detection of cerium and gadolinium in aqueous aerosol using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 2016, 70: 1700-1708.
- [17] HU X, ZHANG Y, DING Z H, *et al.* Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China[J]. Atmospheric Environment, 2012, 57(1): 146-152.
- [18] HU Z J, SHI Y L, NIU H Y, *et al.* Synthetic musk fragrances and heavy metals in snow samples of Beijing urban area, China[J]. Atmospheric Research, 2012, 104: 302-305.
- [19] MA C H, XIAO L. Optimization method of quantitative analysis of Mn in molten steel based on LIBS[J]. Journal of North China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2016, 38(3): 9-13 (in Chinese).
- [20] LIU Y, LU J D, LI P, *et al.* Application of internal standard method in the determination of carbon content in pulverized coal by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Proceedings of Chinese Society for Electrical Engineering, 2009, 29(5): 1-4 (in Chinese).
- [21] HUDDLESTONE R H, LEONARD S L. Plasma diagnostic techniques [M]. New York, USA: Academic Press, 1965: 201-264.
- [22] ASGILL M E, GROH S, NIEMAX K, *et al.* The use of multi-element aerosol particles for determining temporal variations in temperature and electron density in laser-induced plasmas in support of quantitative laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta, 2015, B109: 21-27.