

氯化钾溶液的激光诱导击穿光谱研究*

张文艳¹, 林兆祥^{1*}, 陆继东², 李捷², 吴金泉¹, 孙奉婁¹

(¹ 中南民族大学电子信息工程学院激光光谱实验室, 湖北 武汉 430074

² 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要 利用脉冲 Nd:YAG 激光器、光谱仪、ICCD 等设备设计了一套激光诱导击穿光谱测试实验装置, 并采用该装置对氯化钾溶液的全谱进行了测量, 得到了含量为 1mg/l 的镁(Mg), 3mg/l 的钙(Ca), 20mg/l 的钠(Na)的线状谱线。实验结果表明, 对氯化钾溶液做定性分析时, 延时是一个非常重要的参数。合理地选取延时, 利用激光诱导击穿光谱方法可以快速准确地同时检测到多种微量金属元素。同时定性分析也证明了利用激光诱导击穿光谱方法探测废水中的微量有毒金属的可行性。

关键词 激光诱导击穿光谱; 氯化钾溶液; 微量; 延时

Investigation on Laser-induced Breakdown Spectroscopy of Potassium Chloride Solution

Zhang Wenyan¹, Lin Zhaoxiang¹, Lu Jidong², Li Jie², Wu Jinquan¹, Sun Fenglou¹

(¹ College of Electrics and Information Engineering, South-Central University for Nationalities,

Wuhan, Hubei 430074; China ² State Key Laboratory of Coal Combustion, Hua zhong University

of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract The experimental setup for laser-induced breakdown spectroscopy test was designed with pulsed Nd:YAG laser, spectrograph and ICCD and so on. Furthermore the potassium chloride solution spectra signals were detected by this setup. The spectra lines of the trace elements such as natrium (20mg/l), magnesium(1 mg/l), calcium(3 mg/l) are recorded. Experiment results show that delay time is one of the important parameters when qualitative analysis. It is easy for LIBS technology to detect multi- elements simultaneity if delay time is appropriate, and qualitative analysis has demonstrated that the feasibility of detecting trace poisonous metals in wastewater using LIBS.

Key words laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); potassium chloride solution; trace elements; delay time

1 引言

近年来我国经济发展迅速、人口增加、工业发展及城市扩张, 人们在高度开发运用天然资源时, 因未能做适当的处理, 导致整个生态系的不平衡, 进而湖泊优养现象, 河川浊黑及枯竭等陆续发生, 使生活环境失去调和, 水污染问题日渐严重。工业废水污染在水污染中所占比例最大, 且尤以纸浆、染整、制革及电镀废水污染最为严重。这些废水中含有多种微量有毒金属, 如铅(Pb)、铬(Cr)、镉(Cd)等。这些有毒金属一般含量极小, 使用传统的水污染监测方法很难检测得到, 并且还需要对水样进行预处理, 再次污染的可能性大, 我们尝试用激光诱导击穿光谱方法来探测工业废水中的微量有毒金属。

激光诱导击穿光谱技术(Laser-induced breakdown spectroscopy, 简称 LIBS)自上世纪 80 年代初期被提出后, 经过二十多年的发展, 如今已广泛应用于痕量分析和物质成分的检测等方面。由于样品不需要进行预处理、所需样品的量很少、研究对象再污染的几率很小、可以同时多种元素进行在线分析等优点, 目前它被越来越广泛地应用于水、土壤和空气污染等领域。国外, 已报道 ARCA 等^[1] 利用 LIBS 监测水污染。国内, 也有许多学者^[2-5] 就激光诱导击穿光谱方面进行了大量的基础研究, 但是多在研究气体、固体, 对液体的研究很少, 而且多数是做基础研究, 进行应用研究的并不多。本文以氯化钾溶液作为模拟污水样品, 采用 LIBS 技术探测其中的微量成分, 实验证明采用该技术探测液体中的

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(50646037, 50576029)资助, 湖北省自然科学基金(2005aba312)资助。

收稿日期: 2007-02-06

微量金属元素的思路是可行的,下一步我们将尝试应用 LIBS 技术探测污水中的痕量重金属。

2 实验仪器及装置

实验中采用 Nd:YAG 脉冲激光器(Quanta-Ray PRO-290,SP)作为激发光源,用以击穿样品产生等离子体。光谱仪(Mechelle 5000,Andor)和 ICCD(GiStar DH734-18u-03,Andor)作为信号检测装置,光谱仪和 ICCD 均由 PC 机控制,构成了一套激光击穿光谱检测实验系统,如图 1 所示。

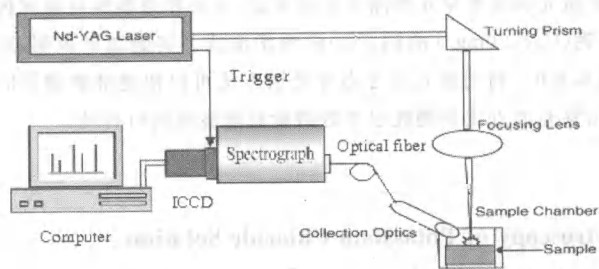


图 1 LIBS 光谱测试实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment setup for the LIBS test

利用 Nd:YAG 激光器产生频率为 10Hz、输出脉宽为 10ns、波长为 1064nm、能量为 300mJ 的激光束,激光束经入射角为 45°的反射镜(20QM20HM.15,Newport)转向,再经 $f=300\text{mm}$ 的透镜聚焦于氯化钾溶液表面产生高温、高密度的等离子体。该等离子体的光信号被收光器收集,经光纤传导进入光谱仪,由光谱仪分光,ICCD 全谱检测测定,最后,将这些数据输入计算机进行处理。

当光谱仪和 ICCD 接合起来使用时,计算机能采集到的波长为 200—850nm。本文中全谱图就是指在该波段上的光谱图。在本文所有实验中,收光器与等离子体之间的距离约为 180mm,ICCD 采用 Integrate on chip 和 Accumulate 模式。收光器与等离子体之间的距离没有取的太近是为了防止液体气化和液体溅起使收光器里面的聚焦镜变模糊影响成像质量。采用 Integrate on chip 和 Accumulate 模式,可以减少背景噪声提高信噪比。为了能准确地反演出物质的成分,在做实验之前,用标准汞灯(HG-1,Ocean Optics)对光谱仪做了波长校准。由于等离子体光谱发射没有方向性,为了避免激光光源的干扰,并尽可能多地收集等离子体光信号,我们采用在激光入射方向的侧面探测信号^[6]。

3 氯化钾溶液的 LIBS 光谱

实验所用样品为含杂质的氯化钾,其主要成分的含量如表 1 所示。

表 1 氯化钾的成分及含量

Table 1 The ingredient content of potassium chloride

成分	含量(%)
氯化钾(KCL)	99.5%
镁(Mg)	0.001%
钙(Ca)	0.003%
钠(Na)	0.02%

取氯化钾 2 克,加在 200ml 蒸馏水中配成氯化钾溶液做实验。根据表 1 可算出氯化钾溶液中各成分含量分别为 KCl:9.95g/l,Mg:1mg/l,Ca:3mg/l,Na:20mg/l。

ICCD 设置为:曝光时间 0.1s,门宽 5.0 μs ,延时 3.0 μs ,累加次数为 10。利用图 1 的实验装置,采集了氯化钾溶液的 LIBS 谱图,如图 2 所示。这里延时是指激光触发和 ICCD 开门之间的延迟时间。

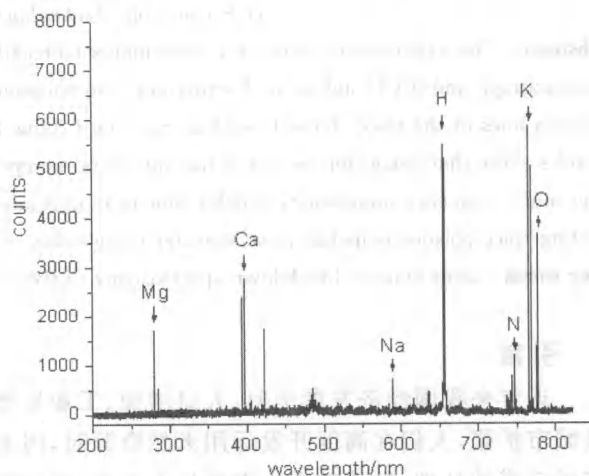


图 2 氯化钾溶液的 LIBS 谱图

Fig. 2 LIBS spectra of potassium chloride solution

在图 2 所示光谱图中,根据原子光谱标准与技术数据库^[7],我们发现钾元素对应的两条谱线(766.49nm,769.90nm),中性钙元素对应的三条谱线(393.37nm,396.85nm,422.67nm),中性镁元素对应的三条谱线(279.55nm,280.27nm,285.21nm),中性钠双线(589.00nm,589.59nm)以及氢(H)、氧(O)、氮(N)的谱线。钠,镁,钙的含量虽然都很小,但是用 LIBS 方法能很容易采集到它们的谱线,并且这种方法方便快捷,每次采集仅需 2 秒钟的时间,可以用于实时检测河流湖泊的水质情

况,以便及时采取措施,防止环境恶化。在氯化钾溶液的 LIBS 谱图中我们还发现了氮(N)的谱线,分析其原因:在激光经过透镜聚焦后,在焦点处击穿氯化钾溶液时也击穿了空气。由于样品池不是封闭的,即使是封闭的如果没有抽真空,在液体与空气界面,只要激光能量足够强,就会有空气被击穿的现象产生。在实验室现有条件下,这是不可避免的,但是它对我们分析氯化钾溶液没有太大的影响,故可以在分析时不予考虑。

改变采样延时,采集到的全谱图有很大的差别,如图 3 所示。

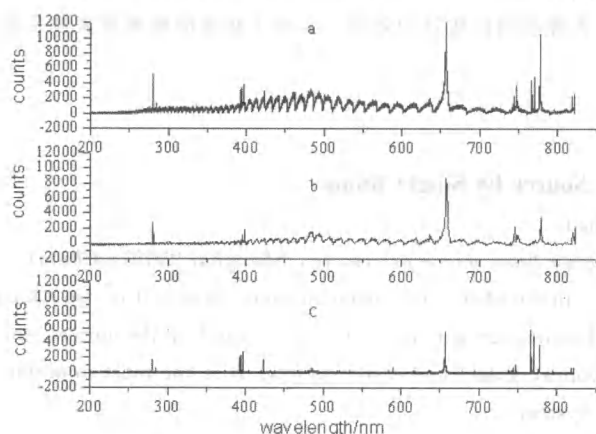


图 3 不同延时(a 0.05 μ s;b 0.4 μ s;c 3.0 μ s)下氯化钾溶液的 LIBS 谱图

Fig. 3 LIBS spectra for potassium chloride solution at delay time of (a) 0.1 μ s;(b) 0.4 μ s;(c) 3.0 μ s

在图 3(a)中,延时为 50ns 时,观察不到钙(422.67nm)和钠(589.00nm,589.59nm)的谱线,并且连续谱很强。随着延时的增加,连续谱逐渐减弱,金属元素的谱线也越来越突出。实验测量表明,在激光激发后的早期,连续背景是很强的,且激光等离子体的连续背景辐射持续时间很短。在短延时约为 50ns 下,谱线很宽,且与基线相距很远,说明有很强烈连续背景辐射;但是随着延时的推移,谱线变窄且整体下降,说明连续背景很快减弱,等离子温度在下降,在约 3.0 μ s 延时下,连续背景辐射已基本消失了。此外由图 3 还可以发现不同元素具有不同的时间演化速率。各原子与离子光谱线的强度是随时间

变化的,其特点是随着连续背景强度的快速衰减,线状谱线强度先是很快地增长,而后又逐渐下降。

实验结果表明,在做定性分析时,延时是一个非常重要的作用参数。合理地选取延时可达到有效去除等离子体发出的连续背景光,分辨原子的特征谱线的目的。假如在实验前用校准光源对 ICCD 做光强校准,就可以对样品做定量分析,从而可由对应的谱线强度知道元素的浓度了。这样不仅可以证明采用 LIBS 方法可探测废水中痕量重金属的可行性,而且有望研制出一种监测水污染的便携式仪器,用于实时测量某一地点的水质情况。

4 结论

本文测量了氯化钾溶液在 200—850nm 波段上的光谱,并对其全谱的时间演化过程做了简单的分析。由实验结果可看出,对光谱进行分析研究可以得到被测物质的成分;选取合适的采样延时,用 LIBS 方法极容易检测到很微量的金属元素。激光诱导击穿光谱方法与其他的水污染监测方法相比,具有可以在线测量、一次分析多种元素的优点,并且利用这项技术,可以不进行样品预处理,研究对象再污染几率很小。LIBS 技术的这些优点,对氯化钾溶液做的定性分析以及目前正在进行的定量分析实验都表明,激光诱导击穿光谱技术在水污染监测领域中有着广阔的应用前景。

参考文献

- [1] ARCA G, CIUCCI A, PALLESCI V et al. Applied Spectroscopy[J],1997,51:1102—1105
- [2] 崔执凤,黄时中,陆同等.激光等离子体中电子密度随时间演化特性[J].中国激光,1996,23:627—632
- [3] 宋一中,李亮.激光诱导 Al 等离子体连续辐射研究[J].激光与红外,2000,30:148—150
- [4] 张树东,冯旺军,陈冠英等.激光诱导 Al 等离子体时间分辨光谱[J].应用激光,2000,20:155—158
- [5] 林兆祥,陈波,吴金泉.利用激光大气等离子体光谱检测大气污染[J].中国激光,2006,33:398—400
- [6] 陆同等,路铁群.激光光谱技术原理及应用[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1999.
- [7] NIST electronic database, at <http://physics.nist.gov/PhysRefData>