

应用激光诱导击穿光谱检测污水溶液中的砷

林兆祥¹, 常亮¹, 李捷², 刘林美¹

1. 中南民族大学激光光谱实验室, 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 工业冶炼过程中产生的废水中含有 As 等重金属元素, 对环境造成污染并对人类身体健康形成危害, 有必要对其进行实时、在线的监测。激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种新型的元素测量技术, 具有快速检测等优点。文章作者搭建了一套激光诱导击穿光谱实验装置, 采用 Nd: YAG 激光器产生的脉冲激光击穿样品产生等离子体, 其发射的光谱被中阶梯光栅光谱仪分光, 并用 ICCD 进行光电探测。对从现场采集的含砷工业废水开展了 LIBS 探测实验, 并定性分析出了 As 元素的特征谱线。根据一系列含 As 浓度不同的污水样品的 LIBS 实验结果, 获得元素浓度与谱线强度的关系曲线(定标曲线)。采用定标曲线可以对未知含 As 浓度的工业废水进行定量分析。结果表明, 采用 LIBS 方法能够实现对污水溶液中的 As 元素的快速检测, 具有广泛的应用前景。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 工业污水; 砷

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1675-03

引言

在 Cu 冶炼过程中诺兰达炉、转炉烟气经由收尘后送制酸系统。制酸前需对烟气进行洗涤、净化, 洗涤过程中产生含有大约 10% H₂SO₄ 的废水(简称污酸)。在洗涤时烟气和烟尘中的 As, Cd, Cu 等重金属进入污酸, 形成了高浓度的含 As、含 Cd 的强酸性废水。由于矿源和冶炼工艺的不同, 污酸废水中的 As 浓度有所不同。含 As 废水的处理在 20 世纪 60 年代就已得到世人的关注^[1-3], 但是实时、在线的含 As 污水监测手段还尚未可得。

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, 简称 LIBS)由于具有高灵敏度、可同时测量多种元素等特点, 越来越广泛地应用于各个领域^[4-6]。LIBS 方法采用高能激光脉冲直接击中样品表面, 所产生的高温等离子体(温度可达 10⁴ K 以上)几乎可将样品中的全部元素气化并激发至高能态, 当它们回到基态时会发出各自的特征光谱, 对此光谱进行探测可同时获得样品中的所有元素种类和含量的信息。该方法采用激光束直接激发, 不需对探测样品进行采样, 还可实现“在线”或“原位”检测; 又由于该方法通常可在数秒钟内完成一次测量, 故可实现“实时”或“快速”检测。Koch 等^[7]采用 LIBS 技术对溶液中的 Mg 元素进行测量。

Alamelu 等^[8]应用 LIBS 技术对溶液中的 Sm, Eu, Gd 等重金属元素进行测量。Rai 等^[9]则应用 LIBS 技术对工业废水中的 Cr 元素进行检测。

近年来, 国内对 LIBS 的研究还处于实验室研究阶段^[10-14]。针对含砷污水在线监测装置的大力需求, 本文提出将 LIBS 技术应用于污水中砷元素的测量, 以实现实时、在线监测, 具有十分重要的意义。

1 实验介绍

激光诱导击穿光谱实验装置如图 1 所示, 包括激光器、光谱仪、ICCD(增强型电荷耦合器件, intensified charge coupled device, 简称 ICCD)、DG535 数字脉冲信号发生器、衰减片、反射镜、聚焦透镜、样品池、旋转平台、收光器、光纤、计算机等。激发光源为 Nd: YAG 脉冲激光器, 工作波长为 1 064 nm, 脉宽为 10 ns, 工作频率 0.625 Hz。激光光束先经过衰减片衰减为 90 mJ, 再由反射镜反射后经透镜(焦距 195 mm)聚焦在污水溶液液面上, 样品聚焦点处功率密度约 10¹⁰ W·cm⁻²量级。含 As 污水溶液放置在烧杯中, 激光与污水作用后产生等离子体, 其发射光谱信号经收光器收集后, 由光纤传导进入中阶梯光栅光谱仪。光谱仪的光谱范围为 200~900 nm, 分辨率 $\lambda/\Delta\lambda=4\ 000$ 。光谱仪的出口安装 ICCD 探

收稿日期: 2008-09-05, 修订日期: 2008-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(50846041)和华中科技大学煤燃烧国家重点实验室开放基金项目资助

作者简介: 林兆祥, 1971 年生, 中南民族大学激光光谱应用实验室副教授 e-mail: lin_zhaox@126.com

测器,其光谱范围 185~850 nm, 1 024×1 024 像素。实验前先利用标准汞灯的发射谱线对光谱仪进行波长定标,然后采用氙灯和卤素灯对其进行光强定标。ICCD 参数设置为累加采集 100 次,延时 1.0 μs , 门宽 2.0 μs , 增益 200, 曝光时间 0.05 s。

实验所用样品为从工业现场采集的含 As 污水溶液,通过加入蒸馏水稀释成不同浓度(分别为 2, 3, 4, 5, 6, 7 和 8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的溶液。

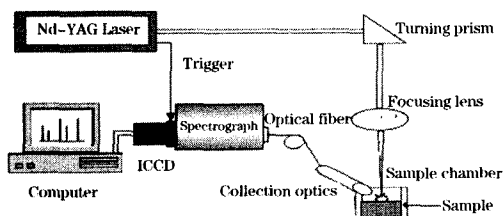


Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS setup

2 实验结果及分析

2.1 含 As 污水溶液的光谱图

通过实验得出了含 As 溶液的光谱图,如图 1 所示的是 As 元素浓度为 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验样品的光谱图。根据原子光谱标准与技术数据库^[15],可以明显的定性分析出 As 元素对应的两条谱线 228.8 和 235.0 nm,如图 2 中所标示。

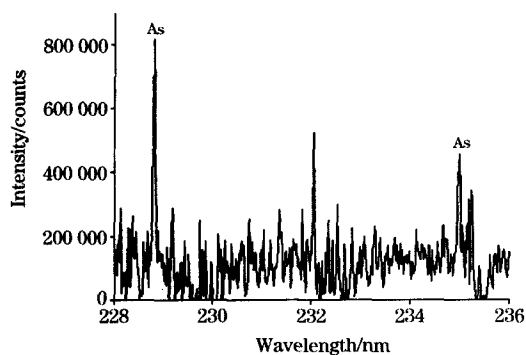


Fig. 2 LIBS spectrum of industrial wastewater with As element

2.2 定标曲线

对上文所述的配制的七种 As 浓度的污水溶液进行实验,得出的溶液中 As 元素的浓度与谱线强度的关系如图 3 所示。由于谱线 As 228.8 nm 强度大、干扰小,因而选用做分析。

图 3(a)为在相同的实验条件下,激光束分别击穿七种浓

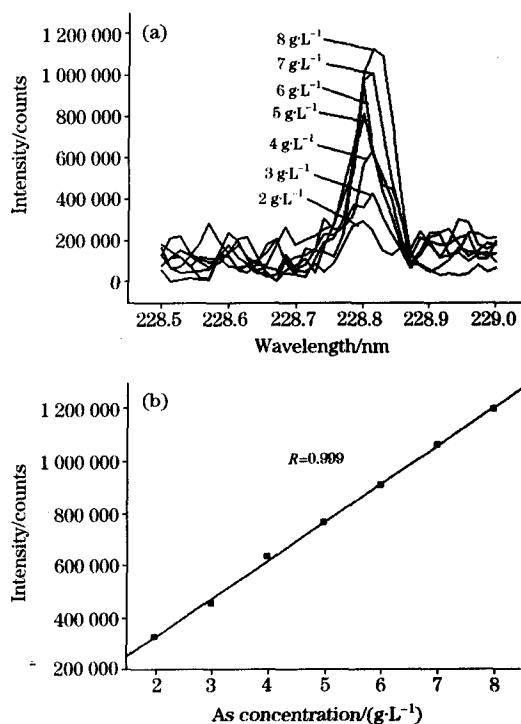


Fig. 3 (a) LIBS spectra of industrial wastewaters with different concentrations of As element; (b) Calibration curves for As 228.8 nm

度的含 As 溶液后采集的谱线图 228.5~229.0 nm 这一波段。由图可以明显地看出,随着溶液中 As 元素浓度增加,谱线 As 228.8 nm 的强度相应地增强。图 3(b)为上述这 7 种 As 元素浓度的溶液的激光诱导击穿光谱特征谱线的强度和浓度关系拟合曲线,即定标曲线,其线性相关度为 0.999。因而,可以认为特征谱线的强度与元素浓度呈线性关系。采用该定标曲线,即可以给含 As 溶液做定量分析,可由谱线强度得出物质元素的含量。

3 结论

将 LIBS 技术应用于工业污水中的 As 元素检测,通过实验进行了分析。主要得出了以下几点结论:(1)对从工业现场取回的污水溶液进行了实验,可以定性检测出污水中的 As 元素;(2)对配置的不同含 As 元素浓度的污水样品进行了实验,得出了 As 元素谱线强度与元素浓度关系的定标曲线,定标曲线的线性相关度为 0.999。采用该定标曲线,即可以对未知浓度含 As 溶液做定量分析,这为采用 LIBS 技术实现含砷工业污水的在线监测提供了可能。

参 考 文 献

- [1] LONG Da-xiang(龙大祥). *Industrial Water & Wastewater(工业用水与废水)*, 2000, 31(4): 30.
- [2] YING Hui(应 晖). *Engineering Design and Construction(工程设计与建设)*, 2004, 36(2): 42.
- [3] YAO Guo, WANG Jian-wei(姚 国, 王建卫). *Environmental Monitoring in China(中国环境监测)*, 2007, 23(5): 22.
- [4] Gruber J, Heitz J, Strasser H, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(6): 685.
- [5] Lithgow G A, Robinson A L, Buckley S G. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(20): 3319.
- [6] Colao F, Fantoni R, Lazic V, et al. *Planetary and Space Science*, 2004, 52(1-3): 117.
- [7] Koch S, Court R, Garen W, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60(7-8): 1230.
- [8] Alamelu D, Sarkar A, Aggarwal S K. *Talanta*, 2008, 77(1): 256.
- [9] Rai N K, Rai A K. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 835.
- [10] ZHANG Wen-yan, LIN Zhao-xiang, SONG Shu-yan, et al(张文艳, 林兆祥, 宋述燕, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2008, 28(5): 1003.
- [11] LI Jie, LU Ji-dong, XIE Cheng-li, et al(李 捷, 陆继东, 谢承利, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2008, 28(4): 736.
- [12] SONG Dong-ting, QI Hong-xing, SHU Rong(宋冬婷, 亓洪兴, 舒 嵘). *Infrared(红外)*, 2007, 28(9): 19.
- [13] TANG Xiao-shuan, LI Chun-yan, ZHU Guang-lai, et al(唐晓闫, 李春燕, 朱光来, 等). *Chinese Journal of Lasers(激光)*, 2004, 31(6): 687.
- [14] SONG Yi-zhong, LI Liang, ZHU Rui-fu(宋一中, 李 亮, 朱瑞富). *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报)*, 2000, 17(4): 589.
- [15] NIST electronic database, at <http://physics.nist.gov/PhysRefData>.

Determination of As in Industrial Wastewater by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

LIN Zhao-xiang¹, CHANG Liang¹, LI Jie², LIU Lin-mei¹

1. Laboratory for Laser Spectrum Research, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Abstract The wastewater from industrial smelting process contains heavy metals such as arsenic (As) that produce serious environmental pollution and cause actual harm to the health of people. It is necessary to control the pollution at the source and achieve a real-time and online monitoring. The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a new elemental analysis technique, and has the advantage of rapid detection. An LIBS setup has been established. The Nd:YAG laser beam is focused onto the sample, then the plasmas are produced. The emission spectra of plasmas are dispersed by an Echelle spectrograph and detected by an intensified charge-coupled device (ICCD). Experiments have been carried out on the industrial wastewater collected from the scene. The spectral lines of As element were obtained. The calibration curve of the line intensities versus the concentrations of the As element was acquired by the experiment. The calibration curve can be used for the quantitative analysis of arsenic element with an unknown concentration in the industrial wastewater. The results showed that the LIBS technique can be applied in the rapid detection of As element in industrial wastewater, and has wide range of applications.

Keywords Spectroscopy; Laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS); Industrial wastewater; Arsenic(As)

(Received Sep. 5, 2008; accepted Dec. 22, 2008)