

文章编号: 0258-7025(2007)04-0577-05

土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿光谱

许洪光¹, 管士成¹, 傅院霞¹, 张先焱¹, 许新胜¹, 季学韩¹, 凤尔银¹, 郑荣儿², 崔执凤¹

(¹ 安徽师范大学原子与分子物理研究所, 安徽 芜湖 241000; ² 中国海洋大学光学光电子实验室, 山东 青岛 266071)

摘要 从实验上测定了土壤在可见光谱区的激光诱导击穿光谱(LIBS),对测定的光谱结构进行了分析,并对可观测的谱线进行了归属,得出土壤所含的主要元素和部分微量元素;测定了不同 Pb 掺杂浓度下土壤中微量元素 Pb 405.78 nm 谱线的强度,采用内标法拟合得到了该分析谱线的激光诱导击穿光谱定标曲线,由定标曲线的拟合结果计算得到 Pb 元素的检测限质量分数为 36.7×10^{-6} 。

关键词 光谱学;土壤;重金属 Pb;激光诱导击穿光谱;检测限

中图分类号 O 433.4 **文献标识码** A

Laser Induced Breakdown Spectroscopy of the Trace Metal Element Pb in Soil

XU Hong-guang¹, GUAN Shi-cheng¹, FU Yuan-xia¹, ZHANG Xian-yi¹,
XU Xin-sheng¹, JI Xue-han¹, FENG Er-yin¹, ZHENG Rong-er², CUI Zhi-feng¹

(¹ Institute of Atomic and Molecular Physics, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China)
(² Optics and Optoelectronics Laboratory, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract The laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) spectra of the soil are measured in the visible spectral region. The main and some trace elements of the soil sample are obtained by the analysis and assignment of spectral structure and spectral lines respectively. Additionally, the intensities of Pb 405.78 nm spectral line are measured at the different concentration of Pb in soil. The LIBS calibration curve of the analytical spectral line is obtained by internal calibration, and the value of detection limit, 36.7×10^{-6} , is obtained from the fit of the calibration curve.

Key words spectroscopy; soil; heavy metal Pb; laser induced breakdown spectroscopy; detection limit

1 引 言

利用激光等离子体的发射光谱定量测定样品中各成分元素含量的光谱技术,被称为激光诱导击穿光谱技术(LIBS)。激光诱导击穿光谱技术作为一种新兴的定量分析手段具有快速、可实现在线及远程监测等优点,它在固体^[1~3]和液体^[4~7]的检测中具有广泛的应用前景。与其他传统化学分析技术如电感耦合等离子体技术(ICP)^[8]相比,激光诱导击穿光谱技术的突出优势在于其无需对样品进行繁琐

的化学处理、对样品的破坏性小,因而可以快速获得样品中微量元素的定量信息。另外在传统的化学分析手段难以应用的领域内,如高温、有毒等恶劣的环境或远程监控下激光诱导击穿光谱技术显示出其独特的优越性。虽然它的检测灵敏度和检测限与传统的化学分析方法还有一定的差距,但近年来对实验测定条件的优化和分析方法的改进使它得到迅速发展。随着人们对环境问题的重视,土壤污染问题尤其是土壤中的重金属污染愈来愈受到人们的关注,

收稿日期:2006-11-10; **收到修改稿日期:**2006-12-12

基金项目:国家自然科学基金(10674002),国家 863 计划(2006AA09z243),安徽省原子与分子物理重点学科建设和教育部重点研究项目(204065)资助课题。

作者简介:许洪光(1982—),男,安徽蚌埠人,硕士研究生,主要从事激光光谱和分子光谱的理论和实验研究。

E-mail: xuhongguang1982@yahoo.com.cn

导师简介:崔执凤(1963—),男,安徽桐城人,教授,主要从事多原子分子、自由基光谱、激光等离子体及其应用领域的实验和理论研究。E-mail: zfcui@mail.ahnu.edu.cn (通信作者)

需要发展各种能实现在线、快速的微量重金属元素的定量检测技术,激光诱导击穿光谱技术所具有的这些独特优势,使得光谱化学工作者积极探索这项技术在土壤中重金属元素的定量检测方面的应用。1996年,Eppler等^[9]报道了土壤中Pb和Ba的激光诱导击穿光谱检测限质量分数分别达到 57×10^{-6} 和 42×10^{-6} ;2002年,Capitelli等^[10]在不同的土壤基质中检测并定量分析了多种重金属元素含量与检测限,并讨论了不同土壤基质对实验结果的影响;美国洛斯·阿拉莫斯实验室^[11]发展的集成化和全自动化的激光诱导击穿光谱装置将用于2009年火星土壤探测计划。由此可见,激光诱导击穿光谱技术在土壤中重金属元素检测方面有广阔的应用前景,但要将其应用于实际,还需要大量的实验和理论研究。

本文从实验上测定了土壤在可见光区域内的激光诱导击穿光谱,并对其光谱结构进行了分析,对可观测的谱线进行了归属。实验结果表明,土壤中的主要元素为Si,Al,Fe,Mg等,微量元素为Mn,Pb,Cr⁺等。测定了不同掺杂浓度下Pb 405.78 nm激光诱导击穿光谱信号的强度。采用内标法拟合得到了该分析谱线的激光诱导击穿光谱定标曲线,由定标曲线的拟合结果计算得到Pb的检测限质量分数为 36.7×10^{-6} 。

2 基本理论

假设等离子体中各元素的含量代表激光烧蚀前样品中各种元素的实际含量,这是应用激光诱导击穿光谱技术的一个基本假设,除此之外,还假设在一定时间与空间观察范围内等离子体满足局部热平衡条件,中性原子分析谱线忽略自吸收。在局部热平衡近似下,对应两个能级 E_k 和 E_i 跃迁的原子线强度可表示为

$$I_{\lambda}^{ki} = N_s A_{ki} \frac{g_k e^{-(E_i/K_B T)}}{U_s(T)},$$

式中 λ 为跃迁的波长, N_s 为发射原子数密度(单位:粒子数/cm³), A_{ki} 为该线的跃迁概率, g_k 为 k 能级的权重因子, K_B 为玻耳兹曼常数, $U_s(T)$ 为等离子体温度下该类的配分函数,发射线的强度单位:光子数/cm³。在实验测量过程中,考虑到仪器的光接收系统的效率,实验测定谱线强度 \bar{I}_{λ}^{ki} 可表示为

$$\bar{I}_{\lambda}^{ki} = FC_s A_{ki} \frac{g_k e^{-(E_i/K_B T)}}{U_s(T)},$$

式中 C_s 为该发射线所对应的原子含量, F 为实验参数(包括接收系统的光学效率和等离子体温度以及

体积)。对多个激光脉冲平均是为了增强光谱信号的强度和信噪比,由第二个方程可知,对于给定的原子发射谱线,只要实验条件理想稳定,方程的右边只有 C_s 是变量,依据不同浓度的样品而定,其他的量对特定的谱线来说均是常量,由此可以根据实验测定的某种元素发射谱线的强度,定量地得到该元素在样品中的含量,这就是运用激光诱导击穿光谱技术进行微量元素分析的理论依据。

3 实验装置与样品制备

实验装置方框图如图1所示,激光光源为Nd:YAG激光器,激光脉宽为10 ns,频率为10 Hz,输出波长为532 nm,单脉冲最大输出能量为170 mJ,激光束经焦距为68 mm的透镜垂直入射到土壤样品表面上,土壤样品固定在慢速旋转的电机(1 r/min)上,使得每个烧蚀激光脉冲作用在样品表面的不同微小区域,等离子体中原子、离子的发射光谱信号经焦距为67 mm的光收集透镜和532 nm滤波片汇聚于单光栅单色仪(ACTON, SP-2750)的入射狭缝上,狭缝宽度为80 μ m,聚焦透镜和光收集透镜均置于精密三维调整架上。光谱信号经单色仪分光后由光电倍增管(R376)探测,经Boxcar平均器,SR245接口和计算机完成对光谱信号的采集和处理,光电倍增管输出信号可同时用数字存储示波器(TEK460A)进行监测。在整个实验过程中,Boxcar平均器和示波器均由激光器Q开关同步触发,实验中激光能量为22 mJ,Boxcar的取样门相对激光的延时为600 ns。

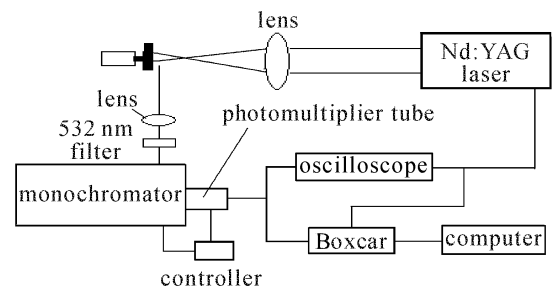


图1 激光诱导击穿光谱的实验装置框图

Fig. 1 Experimental setup for LIBS

实验中采用的土壤样品是采集本地自然土壤制备的,采集的土壤置室外自然风干、去除杂质、烘干、研磨、过筛后用电子天平称量,逐次置于配置好的硝酸铅溶液中并同时添加蒸馏水充分搅拌均匀后,再次烘干、研磨、过筛后用台式油压机(HY-30型,最

大压力30 t)在3.5 t的压力下压制成型,样品为圆柱型(内径6 mm,厚度3~5 mm)。

4 实验结果与讨论

4.1 激光诱导击穿光谱的测定与谱线归属

实验中测定了土壤在可见光波段的激光诱导击穿光谱,图2和图3分别是实验测定的土壤在390~410 nm与330~360 nm波段内的激光诱导击穿光谱,由图可见谱线密集。

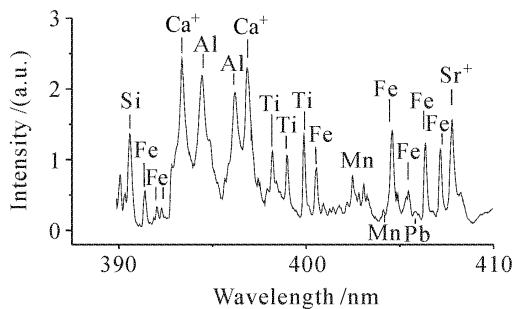


图2 土壤样品在390~410 nm区域内的激光诱导击穿光谱

Fig. 2 LIBS spectrum of soil sample in 390~410 nm

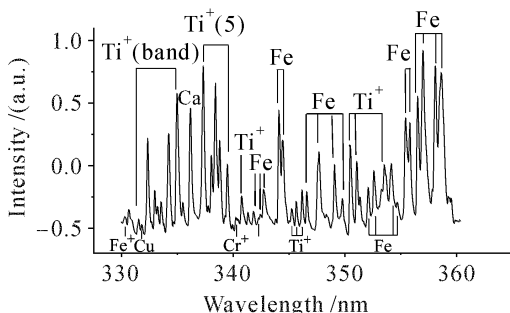


图3 土壤样品在330~360 nm区域内的激光诱导击穿光谱

Fig. 3 LIBS spectrum of soil sample in 330~360 nm

在确定谱线的元素归属时,需综合考虑各原子谱线的已知波长、谱线的精细结构、谱线强度以及谱线的激发电位等因素;由于某些元素的发射谱线波长数值很接近,使得实验中测得的某一条谱线有可能是样品中属于不同元素谱线的叠加,有些区域谱线密集导致难以分辨,因此尽可能选择那些周围干扰比较少的谱线作为元素定量分析时的分析谱线。

将图2中的393.32 nm谱线归属于Ca⁺的(3p⁶4p-3p⁶4s)跃迁产生的,在此波长附近仅有Fe的393.36 nm和Ca⁺的393.37 nm谱线与之相近。若将该谱线归属为Fe的393.36 nm,则其激发电位6.42 eV,那么在实验上应该测量到来自同一激发电位的其他Fe谱线,例如390.39 nm和391.67 nm

两条谱线,且这些谱线的强度在同一个数量级,但在我们的实验中没有测量到这两条谱线,所以可以排除是Fe的谱线。那么判定它可能是Ca⁺的393.37 nm的谱线,其激发电位为3.15 eV,与它相同激发电位的有Ca⁺的396.85 nm谱线,实验中也测量到这条谱线,且在这条谱线附近没有其他元素的原子或离子谱线干扰,因此将393.32 nm谱线归属于Ca⁺元素的发射谱线是正确的。采用同样的方法对图2,3中所有可观测的谱线进行了归属,归属结果已分别标注在图2,3中,其中405.78 nm处的较弱谱线归属于Pb的(6s²6p(2p)7s-6s²6p²)跃迁。

从测定的土壤激光诱导击穿光谱中还可以看出Ca⁺和Al这类元素的谱线很强但数量较少,由原子的能级结构可知,Al与Ca⁺的第一激发态电位较低,其他激发态的电位都比第一激发态高很多(~10⁴ cm⁻¹),在激光诱导等离子体中得不到布居,因而在实验中Ca⁺和Al元素可观测到的谱线较少。而Fe和Ti⁺这两种元素,不仅第一激发态的电位较低,且其他激发态的电位都比较低,不同激发态之间的能级间隔较小,导致实验中能观察到这两种元素的既强又密集的谱线,如图3所示。

通过对整个可见光波段激光诱导击穿光谱结构的归属、分析,可以看出Al, Si, Fe, Ca, Mg, Ti等元素的谱线丰富,且实验中所测定的这些元素的谱线强度都比较强,由此可以初步判定自然土壤中的主要元素有Al, Si, Fe, Ca, Mg, Ti, Sr⁺等;另外如Mn, Pb, Cr⁺等元素的谱线都比较弱,因此初步判定它们在土壤中的含量较低。其他如O, N, C等元素的发射谱线,由于激发电位均比较高,在实验条件下,其激光诱导击穿光谱信号很微弱,因此对所研究的重金属原子(或离子)的谱线影响也很小^[12];另外由于实验中使用的激光能量较低,而分子激发电位比较高,在此实验条件下难以观察到,因此没有对分子光谱信号进行归属分析。

4.2 Pb的浓度与谱线强度的关系

为了得到土壤中Pb元素的检测限,需测定不同Pb浓度下405.78 nm谱线的强度,图4(a)~(d)是Pb质量分数分别为5×10⁻⁴, 2×10⁻⁴, 10⁻⁴, 0.7×10⁻⁴时实验测定的404~407 nm波长区域内的激光诱导击穿光谱。在这些光谱中均含有两条Fe元素的谱线,波长分别为404.58 nm和406.36 nm,由图4可见这两条谱线的强度在不同Pb掺杂浓度的样品中基本保持不变,由于Fe元素是样品中的基体元素,这说明在我们的谱线强度测

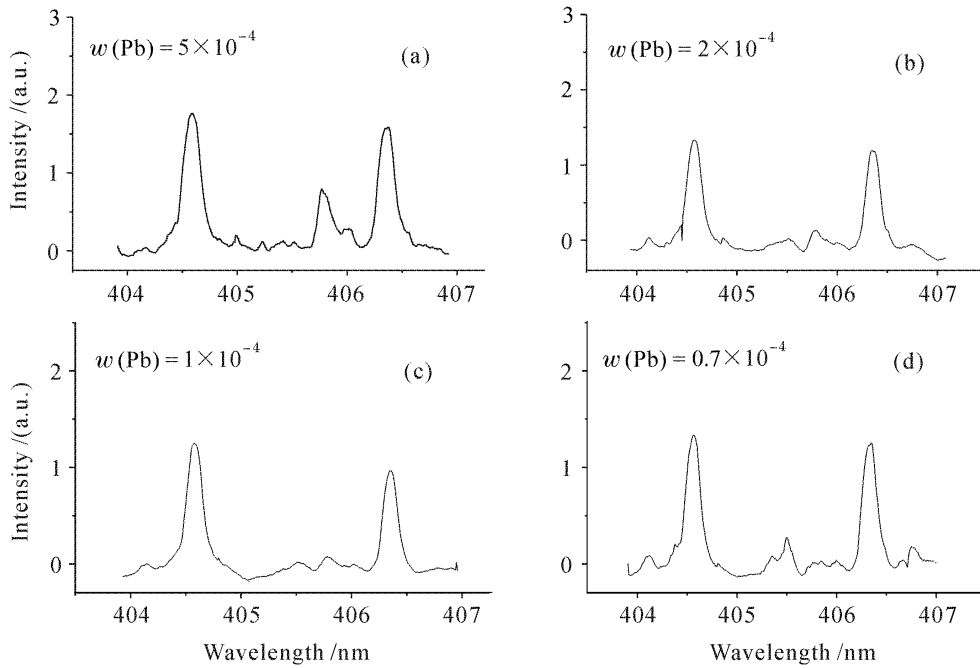


图 4 土壤中不同掺杂浓度下 Pb 405.78 nm 附近区域的激光诱导击穿光谱

Fig. 4 Spectra of 405.78 nm Pb line in soil at different concentrations

定过程中实验条件基本保持不变,但掺杂 Pb 元素谱线的强度随掺杂浓度的降低明显减弱。

激光诱导击穿光谱作为微取样分析技术,影响其信号稳定性的主要因素有烧蚀激光功率密度的涨落、样品中元素分布的均匀性、样品表面的几何特性等。部分消除信号涨落的常用方法是计算分析谱线与参考谱线的相对强度,即采用内标法确定微量元素的含量^[13],这要求所有被测样品中含有固定含量的某种元素(称之为内标元素),该元素的谱线(内标谱线)在分析谱线附近,并与分析谱线具有可比的强度。由前面的分析可知 Fe 元素是合适的内标元素,Fe 的 404.58 nm 谱线可以选作 Pb 405.78 nm 分析谱线的内标线。在实验中,以 Fe 404.58 nm 谱线

作为内标线,分别对 Pb 405.78 nm 与 Fe 404.58 nm 谱线采用洛伦兹线型进行拟合,并对拟合后的谱线线型进行积分计算谱线的强度,由此得到不同 Pb 掺杂浓度下分析谱线与内标谱线的相对强度,以相对强度为纵坐标,分析元素的含量为横坐标,根据激光诱导击穿光谱的基本原理可拟合成一条直线,该直线即为痕量元素定量分析的定标曲线,实验测定的定标曲线如图 5 所示。由图可见采用内标法较好地消除了测量过程中激光诱导击穿光谱信号的不稳定性对分析精度的影响,使定标曲线拟合的标准偏差较小。

根据检测限的计算公式^[14]

$$C_L = \frac{Z^* S_B}{M},$$

式中 $Z^* = 2$, S_B 为定标拟合曲线的标准偏差, M 为定标曲线的斜率。由 Pb 405.78 nm 谱线的定标曲线拟合结果可知, $S_B = 0.0014$, $M = 0.00007628 / \times 10^{-6}$, 图 5 中 R 为相关系数, $R = 0.997$, 则通过上述的检测限公式可得 $C_L = 36.7 \times 10^{-6}$, 即 Pb 的检测限质量分数为 36.7×10^{-6} 。

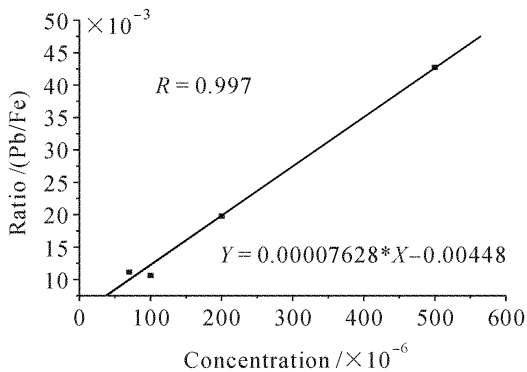


图 5 在 22 mJ 激光能量下 Pb 405.78 nm 分析线的定标曲线

Fig. 5 Calibration curve for Pb 405.78 nm spectral line at laser energy of 22 mJ

5 结 论

采用定标曲线的方法是激光诱导击穿光谱用于微量元素定量分析时常用的定标方法,但基体效应

对定标曲线有较大的影响,因而降低了它在实际应用中的价值,我们将在此实验的基础上,采用自由定标(CF-LIBS)的方法来定量分析土壤中各种元素的含量。与使用飞秒激光器的激光诱导击穿光谱技术相比,由于激光脉宽较窄,因此对样品的烧蚀效率比较高,烧蚀样品所产生的坑更均匀,能提高激光诱导击穿光谱的信噪比和元素的检测限,但是由于这类激光器价格昂贵,因此还难以在实际应用中应用。激光诱导击穿光谱技术是一项正在发展中的微量元素的定量分析技术,它与传统的分析方法相比,在检测限和检测结果的重复性方面仍存在一定的差距。

参 考 文 献

- 1 M. Sabsabi, P. Cielo. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization [J]. *Appl. Spectroscopy*, 1995, **49**(4):499~507
- 2 K. J. Grant, G. L. Paul, J. A. O'Neill. Quantitative elemental analysis of iron ore by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Spectroscopy*, 1991, **45**(4):701~705
- 3 Tang Xiaoshuan, Li Chunyan, Zhu Guanglai *et al.*. Experimental investigation on the electron density and electron temperature of laser induced Al plasmas [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6):687~692
唐晓闫,李春燕,朱光来等. 激光诱导 Al 等离子体中电子密度和温度的实验研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(6):687~692
- 4 R. Knopp, F. J. Scherbaum, J. I. Kim. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions [J]. *Fresenius' J. Analytical Chemistry*, 1996, **355**(1):16~20
- 5 O. Samek, D. C. S. Beddows, J. Kaiser *et al.*. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquids samples [J]. *Opt. Engng.*, 2000, **39**(8):2248~2262
- 6 K. M. Lo, N. H. Cheung. ArF laser-induced plasma spectroscopy for part-per-billion analysis of metal ions in aqueous solutions [J]. *Appl. Spectroscopy*, 2002, **56**(6):682~688
- 7 Wang Chuanhui, Dai Lin, Zhang Xianyi *et al.*. Investigation on laser-induced breakdown spectroscopy of AlCl₃ water solution [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(9):1190~1194
王传辉,戴琳,张先燧等. AlCl₃ 水溶液的激光诱导击穿光谱研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(9):1190~1194
- 8 P. Fichet, M. Tabarant, B. Salle *et al.*. Comparisons between LIBS and ICP/OES [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **385**(2):338~344
- 9 A. S. Eppler, D. A. Cremers, D. D. Hickmott *et al.*. Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Spectroscopy*, 1996, **50**(9):1175~1181
- 10 F. Capitelli, F. Colao, M. R. Provenzano *et al.*. Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Geoderma*, 2002, **106**(1):45~62
- 11 A. K. Knight, N. L. Scherbarth, D. A. Cremers *et al.*. Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration [J]. *Appl. Spectroscopy*, 2000, **54**(3):331~340
- 12 A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli *et al.*. Trace pollutants analysis in soil by a time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. *Appl. Phys. B*, 1996, **63**(2):185~190
- 13 D. E. Kim, K. J. Yoo, H. K. Park *et al.*. Quantitative determination of aluminum impurities in zinc alloy by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Spectroscopy*, 1997, **51**(1):22~29
- 14 J. S. Huang, C. B. Ke, L. S. Huang *et al.*. The correlation between ion production and emission intensity in the laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets [J]. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, **57**(1):35~48