

文章编号: 0258-7025(2010)Supplement 1-0244-04

激光诱导等离子体光谱检测土壤的重金属污染

陈 东^{1,2} 刘文清¹ 张玉钧¹ 赵南京¹ 鲁翠平¹ 刘力拓¹

(¹ 中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)
² 合肥工业大学仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要 激光诱导等离子体光谱技术具有快速、实时、可在线分析多种物质元素等诸多优点,使其在土壤元素检测中显示出巨大的潜力和优越性。实验测定了土壤的激光诱导等离子体光谱,对光谱特性进行了分析。对土壤重金属元素激光诱导等离子体光谱检测方法进行了研究,得到了 Cu, Zn, Cr, Ni, Pb 和 Cd 等 6 种金属元素的定标曲线,并分析了各元素的检测限。研究表明,激光诱导等离子体光谱方法能够满足土壤重金属污染检测的灵敏度需要。

关键词 光谱学;激光诱导等离子体光谱;土壤;重金属;检测

中图分类号 O562.3;TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201037s1.0244

Heavy Metal Pollution in Soil Detected by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Chen Dong^{1,2} Liu Wenqing¹ Zhang Yujun¹ Zhao Nanjing¹ Lu Cuiping¹ Liu Lituo¹

(¹Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China
²School of Instrument Science and Opto-Electronic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China)

Abstract As the laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) method can rapid, real-time, measurement in situ, and analyzing heterogeneous element at the same time and has many other merits, making it a most promising tool in soil heavy metals analysis. A Nd:YAG based LIBS experimental set-up is developed. The soil LIBS spectral is experimentally measured, the calibration lines and corresponding LIBS detection limits of six most important soil heavy metals are decided. Initial indications show that the LIBS is suitable for soil heavy metals pollution determination.

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

1 引 言

土壤是人类赖以生存的自然资源,也是人类生态环境的重要组成部分。随着工业、城市污染的加剧和农用化学农药的增加,导致土壤重金属污染日益严重。据我国农业部进行的全国污灌区调查,在约 140 万公顷的污水灌溉区中,遭受重金属污染的土地面积占污水灌溉区面积的 64.8%,其中严重污染的占 8.4%,中度污染的占 9.7%,轻度污染的占

46.7%^[1]。土壤重金属污染具有移动性较差、滞留时间长且不易被微生物降解等特点,并可通过植物等介质影响人类健康、生存和发展。土壤重金属污染已经成为我国面临的一个亟待解决的环境问题,因此土壤重金属污染监测技术成为了环境科学研究的一个热点。

土壤重金属传统分析方法主要有电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)、质谱法(ICP-MS)和原子吸收光谱法(AAS)等。这些方法虽然都有足够的检

收稿日期: 2010-04-19; 收到修改稿日期: 2010-06-23

基金项目: 国家自然科学基金(60908018)、中国博士后科学基金(20100470861)和中国科学院知识创新工程重大项目(kzcx1-yw-06-01)资助课题。

作者简介: 陈 东(1973—),男,博士后,副教授,主要从事环境光学技术方面的研究。E-mail: dchen@aiofm.ac.cn

测灵敏度,但由于需大量土壤采样、样品收集和预处理等任务,需要花费大量的人力、物力和时间。同时,由于样品的采集、储存、运输和预处理过程会造成土壤样品的二次污染,因而难以满足土壤污染原位、快速检测的需要。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一项新兴的原子发射光谱分析方法^[2],其优点在于无需对样品进行复杂的处理,分析过程迅速,因而非常适合于样品成分的现场快速分析,随着固体激光器和光谱仪技术的发展,已经被应用于工业过程及环境痕量元素分析等领域^[3~10]。LIBS技术是利用高能短脉冲的激光聚焦至样品表面,产生瞬间高温将聚焦处样品激发到等离子体态,从而产生原子发射光谱,通过原子光谱分析,可以对检测样品进行定性和定量分析。但激光等离子体的形成与演化是一个复杂的过程,与样品素性有极大的依赖关系。本文对激光诱导土壤基体等离子体光谱特性进行了实验研究,获得了土壤中 Cu, Zn, Cr, Ni, Pb 和 Cd 等 6 种主要重金属污染成分的定标曲线,分析了各元素 LIBS 检测方法的检测限,实验验证了 LIBS 方法应用于土壤重金属检测的可行性。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示, Nd:YAG 激光器(1064 nm)单脉冲输出能量为 60 mJ, 脉冲宽度 6 ns, 激光由焦距为 100 mm 的聚焦透镜聚焦在土壤样品表面, 土壤样品置于旋转平台上, 由步进电机带动旋转(5 r/min), 等离子体光谱信号由焦距为 50 mm 的石英透镜收集, 然后聚焦到光纤耦合端镜上, 并导入中阶梯光栅光谱仪(Mechelle 5000, Andor), 光谱仪波长范围为 200~850 nm, 光谱分辨率小于 0.1 nm。由光谱仪产生 TTL 信号触发激光器工作, 光谱仪延时和积分门宽信号由激光脉冲同步信号触发的触发延

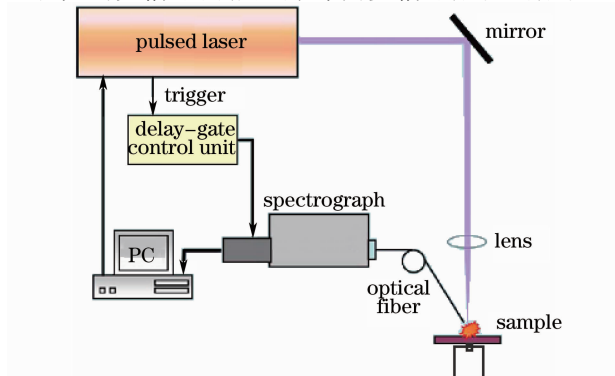


图 1 激光诱导等离子体光谱检测实验装置

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

时模块(DG535)控制。

3 实验研究与分析

实验中使用的土壤基体样品采集于合肥市董铺湖科学岛, 土壤经过去除杂质、自然风干、研磨, 经过烘干、研磨后手动粉末压片机在 10 MPa 压强下压制成形, 样品为圆柱型(直径为 30 mm, 高度为 3 mm)。实验中采用的最佳延时为 1.2 μs, 门宽为 1 μs。

图 2 为典型的土壤激光诱导等离子体光谱特征, 对光谱信号进行了分析, 并对其中三百余条谱线进行了标识, 除了土壤中 Ca, Si, Fe 和 Ti 等主要元素具有较强特征谱线外, 还可以看到 Cu, Zn, Cr, Ni, Pb 和 Cd 等重金属成分较强的分析谱线, 从中选择了最佳的分析线。

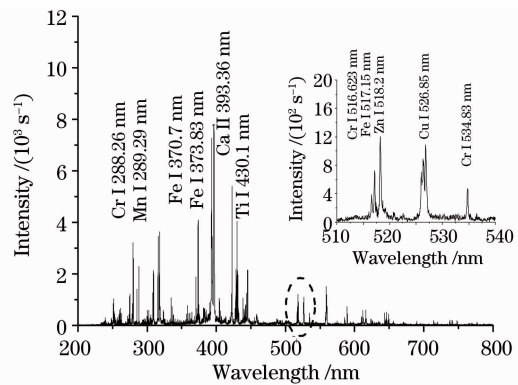


图 2 土壤激光诱导击穿光谱

Fig.2 Laser induced breakdown spectrum of soil

各分析线的选择主要基于两点: 1) 有足够的线强、相对无干扰及无明显自吸收; 2) 各元素分析线尽可能在较小的光谱范围内, 以减少系统所需光谱仪光谱范围。实验确定的各元素分析线如表 1 所示。

表 1 土壤重金属元素分析谱线

Table 1 Analysis atomic lines of soil heavy metals

Element	Wavelength /nm	Transition
Pb	405.78	6p _{1/2} 6p _{3/2} → 6p _{1/2} 6s _{1/2}
Ni	341.47	3d ⁹ (2D)4p → 3d ⁹ (2D)4s
Zn	472.21	4s(3S)5s → 4s(3P)4p
Cr	425.43	3d ⁵ (6S)6d → 3d ⁵ (6S)4p
Cd	479.99	5s(3S)6s → 3s(3P)5p
Cu	327.39	3d ¹⁰ (1S)4p → 3d ¹⁰ (1S)4s

利用上述各元素的分析谱线, 分别配置了各元素的标准浓度土壤样品, 实验测定了各元素不同浓度标准样品的原子发射光谱, 以获得各元素的 LIBS

检测的定标曲线,各样品原子发射光谱强度与元素浓度关系如图 3 所示。图中各数据经过 50 次累加平均,每个样品测量 8 次。线性相关分析表明,各元

素的光谱强度与元素浓度的线性相关性系数均在 0.98 以上。

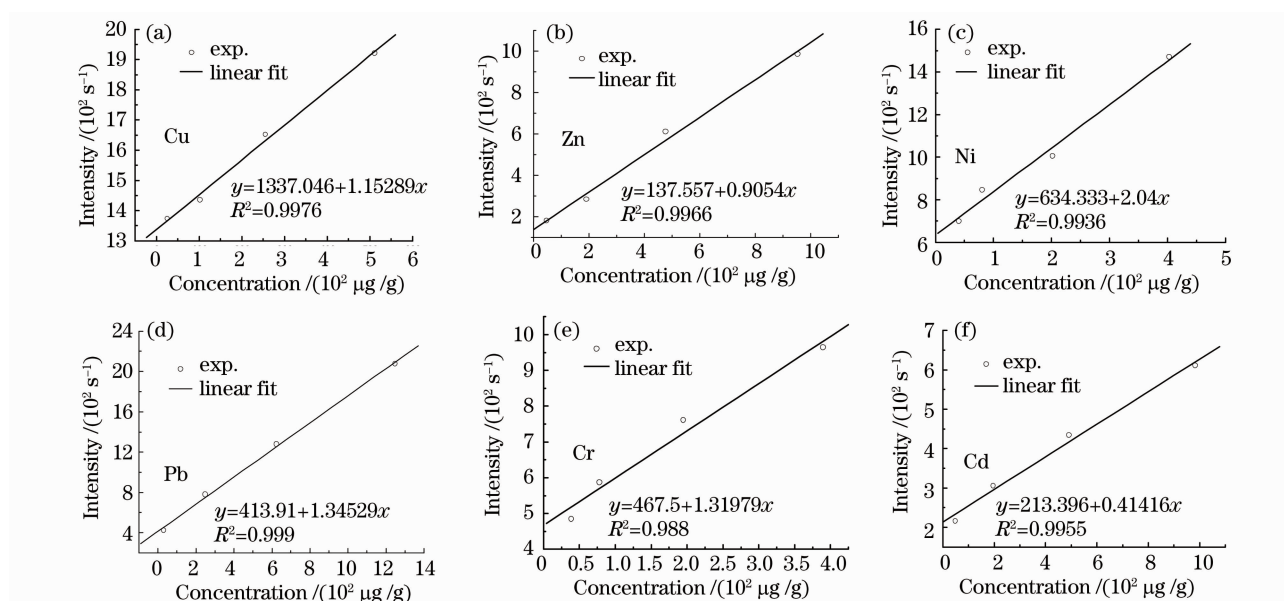


图 3 土壤重金属元素激光诱导等离子体光谱检测定标曲线

Fig. 3 LIBS signal intensity versus sample concentrations of soil heavy metals

对于系统浓度测量的最低检测限问题,采用国际应用化学会(IVPAC)定义的检测限计算公式^[7]

$$C_L = \frac{KS_b}{M}, \quad (1)$$

式中 S_b 为对空白对象多次测量的标准偏差,在光谱化学分析法中为背景信号的标准偏差; M 为灵敏度,光谱化学分析法中为光谱强度对浓度的变化率; K 为一定置信水平确定的次数,对于光谱化学分析方法一般取 $K=3$ 。由此确定的对于土壤主要重金属元素的 LIBS 检测方法的检测限及土壤重金属含量标准列于表 2 中。从表中可以看到,除了 Cd 以外,对于其他几种土壤重要重金属污染元素,LIBS 均可以满足土壤污染检测的需要。

表 2 激光诱导等离子体光谱重金属检测限与土壤标准^[11]

Table 2 Detection limits and according national soil standard

Element	Detection limit /($\mu\text{g/g}$)	Grade I soil /($\mu\text{g/g}$)	Grade III soil /($\mu\text{g/g}$)
Cu	2	35	100
Zn	27	100	76
Cr	10	90	300
Ni	14	40	60
Pb	4	35	300
Cd	67	0.2	0.6

4 结 论

实验研究了 LISB 技术在土壤重金属污染检测技术中的应用,测定了典型土壤激光诱导等离子体光谱,对 Cu, Zn, Cr, Ni, Pb 和 Cd 等 6 种土壤重要重金属污染成分的 LIBS 检测特性进行了实验分析,得到了 6 种元素的浓度校准曲线和检测限。初步研究表明,除了 Cd 元素外,对其他几种元素的检测均能满足一类土壤监测的要求。由于 LIBS 技术所具有的原位、多元素检测等特性,LIBS 技术在土壤污染监测中将会发挥重要作用。

参 考 文 献

- Cui Dejie, Zhang Yulong. Current situation of soil contamination by heavy metals and research advances on the remediation techniques[J]. *Chinese J. Soil Science*, 2004, **35**(3): 366~370
崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. *土壤通报*, 2004, **35**(3): 366~370
- A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications [M]. New York: Cambridge University Press, 2006
- Johannes Heitz, Johann Gruber, Nikita Arnold *et al.*. In-situ analysis of steel under reduced ambient pressure by laser induced breakdown spectroscopy[C]. *SPIE*, 2003, **5120**: 588~595
- J. M. Gomba, C. D. Angelo, D. Bertuccelli *et al.*. Spectroscopic characterization of laser induced breakdown in aluminium-lithium alloy samples for quantitative determination of traces[J]. *Spectrochimica Acta B*, 2001, **56**(6): 695~705
- B. Bousquet, G. Travaillé, A. Ismaël *et al.*. Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils [J].

- Spectrochimica Acta B*, 2008, **63**(10): 1085~1090
- 6 Sandra Koch, Walter Garen, Milos Müller *et al.*. Detection of chromium in liquids by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [C]. *SPIE*, 2003, **5399**: 253~259
- 7 F. J. Wallis, B. L. Chadwick, R. J. S. Morrison *et al.*. Analysis of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, **54**(8): 1231~1235
- 8 Rong Shu, Hongxing Qi, Gang Lu *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy based detection of lunar soil simulates for moon exploration[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(1): 57~58
- 9 Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 577~581
- 许洪光, 管士成, 傅院霞等. 土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿谱[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 577~581
- 10 Lu Yunzhang, Wang Jiasheng, Li Weilin *et al.*. Quantitative analysis of Si and Mg in ore samples using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2109~2114
- 陆运章, 汪家升, 李威霖等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析矿石样品中 Si 和 Mg[J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2109~2114
- 11 National Standardization Technical Committee [S]. GB 15618, 1995