

土壤中铅元素的激光诱导击穿光谱测量分析

鲁翠萍 刘文清 赵南京 刘立拓 陈东 张玉钧 刘建国

(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,
安徽省环境光学监测技术重点实验室,安徽 合肥 230031)

摘要 利用 Nd:YAG 脉冲激光器(波长:1064 nm)作光源,以高分辨率、宽光谱段的中阶梯光栅光谱仪和 ICCD 为谱线分离与探测器件,测量并分析土壤中铅元素的激光诱导击穿光谱(LIBS)特性。以铅的(Pb:405.78 nm)特征谱线作为分析线,测定不同铅浓度下的特征谱线强度。结果表明铅的质量分数在 $40 \times 10^{-6} \sim 1350 \times 10^{-6}$ 范围内,谱线强度随浓度的增加而增加。给出铅元素的定标曲线,并计算得到铅元素的检测限约为 25.82×10^{-6} 质量分数。LIBS 测量值与 X 射线荧光光谱(XRF)测量值的相对误差最大值为 8%。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;土壤污染;重金属;定量分析

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP48.053002

Measurement and Analysis of Lead in Soil Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Lu Cuiping Liu Wenqing Zhao Nanjing Liu Lituo Chen Dong

Zhang Yujun Liu Jianguo

(*Key Laboratory of Environment Optics and Technology of Chinese Academy of Sciences, Anhui Province Laboratory of Environment Optics Monitoring Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China*)

Abstract The characteristics of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of metal element Pb in soil are analyzed using the Nd:YAG (wavelength:1064 nm) laser as the excitation source, where the spectral signals are detected by the high resolved and wide spectral echelle spectrograph and intensity charged coupled device (ICCD), with the characteristic spectral lines of Pb (Pb:405.78 nm) for the analysis of line. By measuring the intensities of the characteristic spectral line with different Pb concentrations, it is demonstrated that the intensities of the spectral line increase with the mass fraction of Pb between 40×10^{-6} and 1350×10^{-6} . From the results, the LIBS calibration curve of Pb is obtained, and by fitting calculation, the detection limit of Pb in soil at 25.82×10^{-6} is obtained. The maximum relative error of LIBS measurements and X-ray fluorescence (XRF) measurements is 8%.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; soil pollution; heavy metal; quantitative analysis

OCIS codes 140.3440;300.0300;350.5400;020.0020

1 引言

随着工业化、城市化进程的不断加快,土壤重金属污染日益严重。据我国农业部全国污灌区土壤污染调查,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总面积的 64.8%,其中严重污染的占

收稿日期:2010-08-21;收到修改稿日期:2010-11-09

基金项目:国家自然科学基金(60908018)、中国科学院知识创新工程重大项目(kzcx1-yw-06-01)、安徽省科技计划项目(083H3b1581)与所长基金(073H371141)资助课题。

作者简介:鲁翠萍(1983—),女,博士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱技术在土壤中重金属污染的应用方面的研究。

E-mail: eplu@aiofm.ac.cn

导师简介:刘文清(1954—),男,博士,研究员,主要从事环境光学特性、有害痕量气体光学与光谱学监测方法、新型环境监测技术等方面的研究。E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

8.4%，中度污染的占9.7%，轻度污染的占46.7%^[1]。由于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，并可通过食物链等影响人体健康，所以土壤重金属污染是环境科学学科研究的重点内容之一。

目前，土壤重金属污染物的检测仍以现场采样、实验室分析方法为主，包括：电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、火焰式原子吸收光谱法(FLAA)、分光光度计比色法、石墨炉式原子吸收光谱法(GFAA)等。由于上述检测方法需要大面积土壤样品的采样、储存、运输和预处理，需要花费大量的人力、财力、物力和较长的时间，并且易造成土壤样品的二次污染。X射线荧光光谱法(XRF)虽然能实现原位检测，但由于检测元素的种类、灵敏度、测量时间等问题，使用仍有一定的局限性。因此，急需发展一种土壤金属污染物快速、原位检测技术。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术无需样品采集、制备，并具有分析速度快、可实现多元素实时测量等特点^[2]，已被用于燃烧、冶金^[3,4]、艺术品鉴定^[5]、等离子体诊断等领域，在水污染^[6,7]、气体痕量元素分析^[8]、土壤污染^[9~12]等方面也有研究工作相继开展。虽然国内外等^[10,12,13]开展了土壤中铅元素的激光诱导击穿光谱分析，但是检测限均高于本文 25.82×10^{-6} 质量分数的结果。

本文将土壤中重金属元素铅的测量为例，利用脉冲激光作为光源，并以高分辨率、宽光谱范围中阶梯光栅光谱仪和ICCD为谱线分离与探测器件，对土壤中的铅元素进行LIBS实验测量与分析研究，并与XRF测量结果进行比较。

2 实验装置

实验系统原理框图如图1所示，采用1064 nm波长的Nd:YAG激光器为光源，单脉冲能量50 mJ，脉冲宽度6 ns，激光束经焦距为100 mm的透镜后作用在土壤样品表面，产生的激光等离子体光谱信号经焦距为50 mm的石英透镜耦合至光纤；传输至光谱仪完成光谱的分光与探测，其中，光谱仪(Mechell 5000型，英国Andor公司)测量波长范围为200~975 nm，分辨率 $\lambda/\Delta\lambda = 5000$ ，探测器为ICCD(iStar型，英国Andor公司)，像素1024 pixel × 1024 pixel。样品置于旋转(5 r/min)工作台上，以保证样品测量的均匀性。

实验中的土壤样品来自合肥西郊董铺岛，经过杂质去除、自然风干、研磨，并用电子天平称其质量；将所配制不同浓度的硝酸铅溶液分别加入样品中充分搅拌，经烘干、研磨后由压片机在10 MPa压强下压制成形，样品为圆饼型(直径为30 mm，厚度为3 mm)。

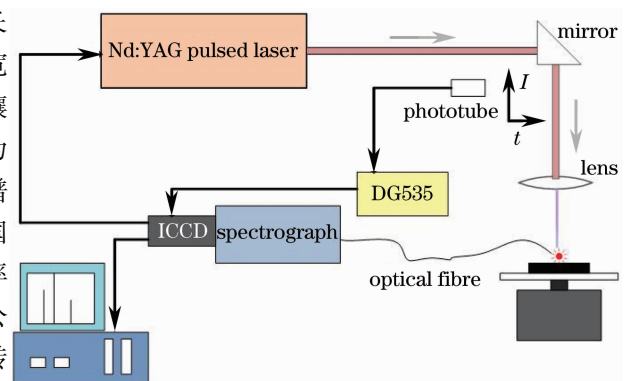


图1 实验系统原理框图

Fig.1 Experimental setup

3 实验结果与分析

3.1 光谱测量

实验中记录土壤样品在240~850 nm波长范围内的激光等离子体发射光谱，铅元素的原子谱线主要分布在280~410 nm之间，主要有283.305, 287.33, 357.27, 363.96, 367.15, 368.35, 373.99和405.78 nm。其中灵敏度较高的谱线是405.78 nm，具有较大的谱线发射强度。在选取元素分析线时，应避免土壤中基体元素的特征谱线对其干扰。土壤的基体元素主要有Fe, Ti, Ca, Mg, Si, Al, K, Na, 其中Fe, Ti, Ca谱线较丰富，对测量元素的特征谱线干扰较大。经过对实验数据的分析，发现铅的(PbI: 405.78 nm)特征谱线受其他元素的干扰较小(如表1所示)。

由图2可见铅的(Pb: 405.78 nm)特征谱线受其他元素谱线的干扰较小，这说明实验中所选分析线是合适的。

表 1 Pb 元素的特征波长及其受其他元素的干扰情况

Table 1 Spectral line of Pb and interfering elements

Element	Wavelength /nm	Interfering elements
Pb	283.305I(35000)	TiII; 283.216, FeI; 283.244
	287.33I(14000)	NaII; 287.295, CrII; 287.348, FeI; 287.417
	357.27I(35000)	NiI; 357.187, FeI; 357.2, 357.339, 357.383, CrI; 357.364, 357.3404, TiII; 357.374
	363.96I(50000)	FeI; 363.83/364.039, CrI; 364.039/364.147, TiII; 364.133
	367.15I(20000)	NiI; 367.043, TiI; 367.167
	368.35(70000)	AgII; 368.246/368.334, FeI; 368.305/368.411, CaII; 368.37, CrI; 368.555, TiII; 368.52
	373.99I(25000)	FeI; 373.831, Ti; 373.89/374.106(I)/374.164(II)
	405.78I(95000)	MgI; 405.75, TiI; 405.762/405.814/405.925

3.2 定量分析

根据激光等离子体发射机制,谱线强度 I 与样品中被激发元素原子数浓度 N 之间的关系^[14]可表示为

$$I = N \exp[-E_i/(kT)], \quad (1)$$

式中 E_i 、 k 、 T 分别表示谱线上能级的能量、波尔兹曼常数、等离子体温度。在一定条件下, N 正比于样品中元素的含量 C , 即 $N = AC$, 且 A 为常数。当样品中元素含量高时, 等离子体中该元素的浓度增大, 存在自吸收现象, 即谱线强度实际正比于 C^b , b 称为自吸收系数。从(1)式可以看出强度也受等离子体温度 T 的影响, 当所形成的等离子体满足局部热平衡时, 可以近似认为等离子体的温度保持不变, (1)式简化为

$$I = aC^b, \quad (2)$$

式中 a 是实验常数, 与激光能量、样品的均匀性及几何特性、实验系统的光学效率等有关; b 是分析元素浓度的函数, $b = b(C)$, 取值一般为 $0.5 \sim 1$, 当等离子体发射光谱的谱线不存在自吸收现象时, 即薄等离子体时, 可取 $b = 1$, 即谱线强度与浓度成正比。

采用实验室配制的 4 种不同含铅量的土壤样品, 根据实验数据拟合得到的铅元素定量分析的定标曲线如图 3 所示, 其中横坐标是铅元素浓度, 纵坐标是铅的 (PbI: 405.78 nm) 谱线强度, 单次测量实验参数为 $t_d = 1.2 \mu\text{s}$, $t_g = 4 \mu\text{s}$, 光谱仪增益为 50, 累加 20 个激光脉冲。通过累加作用激光脉冲的次数可以减小测量过程中由于光谱的不稳定性对分析精度的影响。

根据文献[15]定义, 原子谱线附近背景光的标准偏差 σ 的 3 倍 (3σ) 与定标曲线斜率 k 的比值为检测极限 (LOD), 即 $L_D = 3\sigma/k$ 。 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 $k = 3$, 本文采集 Pb: 405.78 nm 附近 404.9~406.2 nm 范围内扣除信号的背景值, 计算多次重复测量背景值的标准偏差, 根据图 3 中定标曲线的斜率, 计算得到 Pb 元素的检测限为 25.82×10^{-6} (质量分数)。该检测限优于文献[10, 12, 13]报道的结果。

对 3 种未知铅浓度的土壤样品进行 LIBS 实验测量, 利用图 3 的定标曲线进行浓度反演, 得到的结果与 XRF 测量值的比较如表 2 所示。从表 2 中得到 LIBS 与 XRF 测量结果的相对误差小于 8%, 说明 LIBS 方法用于定量检测土壤重金属元素是可行的。

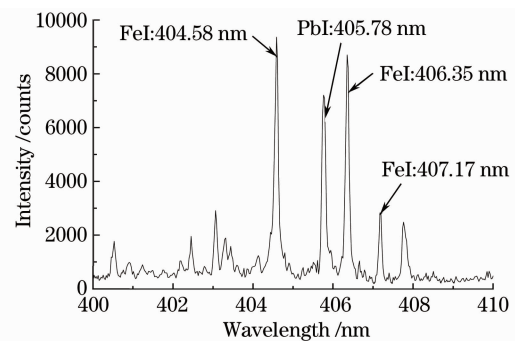


图 2 土壤样品在 400~410 nm 波长范围内的激光等离子体发射光谱

Fig. 2 Plasma emission spectrum of soil within the wavelength range of 400~410 nm

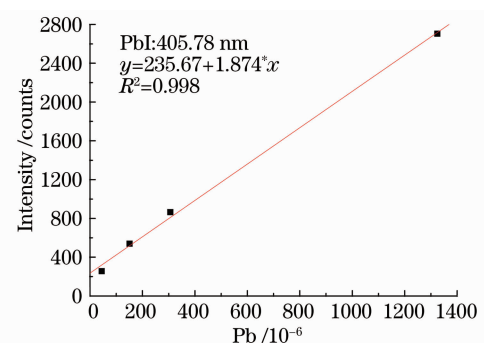


图 3 Pb 405.78 nm 谱线的定标曲线

Fig. 3 Calibration curve for Pb 405.78 nm spectral line

表2 LIBS测量值与XRF测量值的相对误差

Table 2 Relative error between measured values of LIBS and XRF

Sample	XRF / 10^{-6}	LIBS / 10^{-6}	Relative error /%
1	77.47	82.56	6.57
2	179.63	193.82	7.90
3	556.70	591.63	6.27

4 结 论

采用 LIBS 技术对土壤中铅元素的含量进行了实验研究,得出以下结论:1)选取铅的(PbI: 405.78 nm)特征谱线作为分析线最合适;2)根据谱线强度与浓度的关系,建立定标曲线,得到铅元素的检测限约为 25.82×10^{-6} 质量分数;3)根据建立的定标曲线进行定量浓度反演,LIBS 与 XRF 测量方法的相对误差最大为 8%。说明激光诱导击穿光谱技术用于土壤重金属污染检测的可行性。

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
- W. T. Y. Mohamed. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera. [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2007, **40**(1): 30~38
- S. Rosenwasser, G. Asimellis, B. Bromley *et al.*. Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS[J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**(4): 707~714
- Li Jie, Lu Jidong, Lin Zhaoxiang *et al.*. Experimental analysis of spectra of metallic elements in solid samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(11): 2882~2887
李 捷, 陆继东, 林兆祥 等. 激光诱导击穿固体样品中金属元素光谱的实验研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(11): 2882~2887
- Anglos, Demetrios. Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology[J]. *Appl. Spectrosc.*, 2001, **55**(6): 186A~205A
- G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi *et al.*. Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**(8): 1102~1105
- Wang Chuanhui, Dai Lin, Zhang Xianyi *et al.*. Investigation on laser-induced breakdown spectroscopy of $AlCl_3$ water solution[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(9): 1190~1194
王传辉, 戴 琳, 张先焱 等. $AlCl_3$ 水溶液的激光诱导击穿光谱研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(9): 1190~1194
- L. Dudragne, P. Adam, J. Amouroux. Time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy: application for qualitative and quantitative detection of fluorine, chlorine, sulfur, and carbon in air[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1998, **52**(10): 1321~1327
- R. A. Multari, L. E. Foster, D. A. Cremers *et al.*. Effect of sampling geometry on elemental emission in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**(12): 1483~1499
- 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
- P. Fichet, M. Tabarant, B. Salle *et al.*. Comparisons between LIBS and ICP/OES[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **385**(2): 338~344
- 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
- Li Yong, Lu Jidong, Lin Zhaoxiang *et al.*. Quantitative analysis of lead in soil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *J. Applied Optics*, 2008, **29**(5): 789~792
李 勇, 陆继东, 林兆祥 等. 应用激光诱导击穿光谱检测土壤中的铅[J]. *应用光学*, 2008, **29**(5): 789~792
- Writing Group of Emission Spectral Analysis. Emission Spectral Analysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1977. 263~266
发射光谱分析编写组, 发射光谱分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1977. 263~266
- F. J. Wallis, B. L. Chadwick, J. S. Richard. Analysis of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**(8): 1231~1235