

土壤中铜的单脉冲 LIBS 定标方法研究

李文宏¹ 武志翔¹ 王芮雯^{1*} 尚丽平^{1,2}

(¹ 西南科技大学信息工程学院, 四川 绵阳 621010
² 西南科技大学极端条件物质特性实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要 定标法对激光诱导击穿光谱(LIBS)技术的定量分析精度有着重要影响。在利用激光诱导击穿光谱技术探测土壤样品中铜元素的过程中,采用外标法与不同的内标法定标曲线对土壤样品中的铜元素进行了定量分析。在以 Ca 作为内标元素的分析中,通过 Voigt 拟合对分析谱线与内标元素谱线轮廓进行预处理,提取光谱净强度值,然后根据分析线与内标线净强度之比建立定标曲线,所得的线性系数为 0.998,通过循环反演得到的平均相对偏差为 2.28%且相对偏差波动很小,具有不错的稳定性。以 Cu 324.754 nm 的峰值强度与谱图在 323~326 nm 处的面积之比建立定标曲线,得到定标曲线的线性系数为 0.997,通过循环反演得到的平均相对偏差为 2.23%,稳定性略低于前一种内标法。采用外标法直接用样品中 Cu 浓度与 Cu 324.754 nm 处峰值强度建立的定标曲线的线性系数为 0.972,通过循环反演得到的平均相对偏差为 13%且波动较大,可靠性较差。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;拟合度;相对偏差;定标曲线;循环反演

中图分类号 O657.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.123002

Research on the Method of Calibration of Cu in Soil by Single Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Li Wenhong¹ Wu Zhixiang¹ Wang Ruiwen¹ Shang Liping^{1,2}

¹ School of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China

² Laboratory for Extreme Condition Matter Properties, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China

Abstract Calibration method has an important impact on the accuracy of quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). In the process of using LIBS to detect copper in soil samples, different calibration curves are used in order to do quantitative analysis, including exterior standard method and different internal standard methods. Using Voigt fitting function to the spectral line at Cu 324.754 nm and Ca 317.9 nm to obtain the net intensity values, the net intensity ratio between Cu and Ca is then sought as internal standard to get calibration curve, which has the correlation coefficient up to 0.998. Through the cyclic inversion, the average relative error is 2.28% and the volatility is very small, so this method has good stability. Using the ratio between the spectra line intensity of Cu 324.754 nm and the area from 323 nm to 326 nm to establish the calibration curve, the correlation coefficient is 0.997 and the average relative error by cyclic inversion is 2.23%, but the stability is slightly lower than the former one. Directly using the Cu concentration and spectra line intensity to establish the calibration curve, the correlation coefficient is 0.972 and the average relative error by cyclic inversion is 13%, showing large fluctuations and less reliability.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; fitting degree; relative deviation; calibration curve; cyclic inversion

OCIS codes 300.6365; 300.6360; 300.6170; 300.6210

收稿日期: 2013-08-23; **收到修改稿日期**: 2013-09-13; **网络出版日期**: 2013-11-07

基金项目: 国家 863 计划(2009AA063002)、四川省科技支撑计划(2011GZ0249)

作者简介: 李文宏(1989—),男,硕士研究生,主要从事激光诱导等离子体发光光谱分析方面的研究。

E-mail: l_w_h126com@126.com

导师简介: 尚丽平(1968—),女,博士,教授,主要从事光学检测方面的研究。E-mail: shangliping@swust.edu.cn

* **通信联系人**。E-mail: wang_ruiwen@126.com

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术早在 20 世纪 60 年代就已经提出^[1],但是由于技术与仪器的限制一直到 20 世纪 80 年代才开始逐渐发展起来。LIBS 具有多元素同时测定、无需样品制备、几乎无损探测、安全可靠等众多优点,现已应用于冶金^[2]、成分分析^[3-4]、太空探测^[5]、环境检测(如水污染^[6-7]、大气污染^[8]、土壤污染)^[9-10]等方面。美国著名光谱化学分析家 Winefordner 称其为“A future super star”^[11]。

采用 LIBS 进行物质检测所选用的定量分析方法有定标法、自由定标法、自相关定量分析法、神经网络预测法等,其中使用最多同时也是最简便的是定标法。定标法又包括内标与外标两种。本文将利用单脉冲 LIBS 技术对土壤样品中的 Cu 进行定量分析,并从定标曲线拟合度和循环反演得到的平均相对偏差等方面研究讨论外标法以及选取不同参考对象的内标法在定量分析中的优劣。并通过分析光谱展宽机制,对光谱采用了 Voigt 拟合,提高了检测精度。

2 实验

2.1 实验装置

实验采用波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 激光器作为光源,探测器选用八通道光纤光谱仪 AvaSpec-2048-USB2-RM,它的分辨率为 0.03~0.11 nm,测量范围为 200~1070 nm。搭建的光路如图 1 所示。通过 DG645 延时触发器同时向脉冲激光器与光谱仪发出晶体管-晶体管逻辑电平(TTL)触发信号,脉冲激光通过透镜聚焦,照射在三维可移动样品上,通过光纤耦合器吸收等离子体光谱然后传递到光谱仪。光谱仪将采集到的光信号转换成电信号传送到计算机上,最后再使用 AvaSoft7.5 软件与 Plasus 软件进行数据分析。

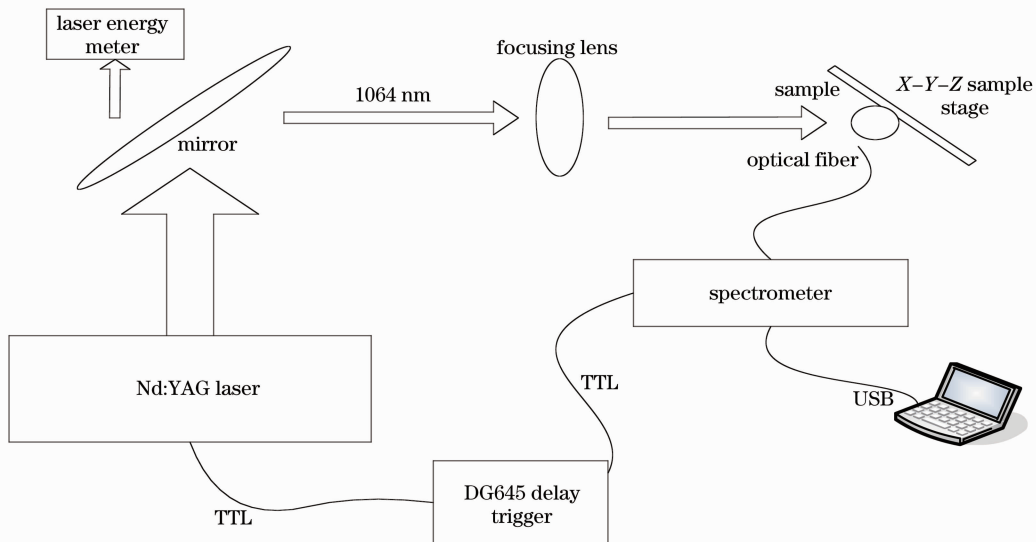


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup

2.2 样品制备

实验所使用的样品采用 GBW07403 标准土壤与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 晶体配制而成。浓度以及配样方法如表 1 所示。将配置好的样品经反复研磨然后烘干最后压片。由于样品致密度、研磨均匀程度、湿度等都对等离子体光谱有一定的影响,所以在样品制备中尽量保证一致性。统一研磨时间为 2 h,烘干 4 h,然后放入模具利用机械压片机施加 30 MPa 压力,持续 5 min,压制成直径 13 mm、厚度 3 mm 的用于 LIBS 测量的土壤薄片。

表 1 样品浓度

Table 1 Concentration of Cu in sample

Sample number	1	2	3	4	5
Mass fraction of Cu /%	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01
Mass of GBW07403 /g	4.99265	4.99412	4.99558	4.99706	4.99853
Mass of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ /mg	7.35	5.88	4.41	2.94	1.47

2.3 实验条件与参数选择

鲁翠萍等^[12]在对土壤样品中的 Cu 元素进行 LIBS 测量的分析中得出 Cu 测量的最佳延迟时间为 1.1 μs 。实验中将激光频率调为 2 Hz,脉冲宽度为 10 ns,光谱仪积分时间为 500 ms,延迟时间为 1.1 μs 。激光能量为 35 mJ 通过直径为 25.4 mm、焦距为 125 mm 的透镜聚焦到样品表面激发等离子体。

实验中测量了土壤样品在 200~1070 nm 范围的等离子体发射光谱,铜元素在这一范围内的原子测量分析谱线有 219.975,324.754,327.396,515.324,521.820,809.263 nm 等。考虑到八通道光谱仪在不同波段分辨率不同,具体参数如表 2 所示。

表 2 AvaSpec-2048-USB2-RM 光谱仪各通道波长及分辨率

Table 2 Wavelength range and resolution for each channel of AvaSpec-2048-USB2-RM spectrometer

Channel	1	2	3	4	5	6	7	8
Wavelength range /nm	200~315	312~414	412~497	496~564	561~671	668~750	745~920	919~1070
Resolution / nm	0.052~0.068	0.041~0.060	0.033~0.054	0.024~0.046	0.045~0.072	0.034~0.060	0.074~0.114	0.058~0.102

通过对比,选择分辨率较高的 300~600 nm 波段进行分析。这一部分光谱图如图 2 所示。从图中可以发现 500~600 nm 这一波段背景热噪声特别高,容易将部分较弱光谱信号淹没。事实也证明了在这一波段没有检测到 Cu 的光谱。

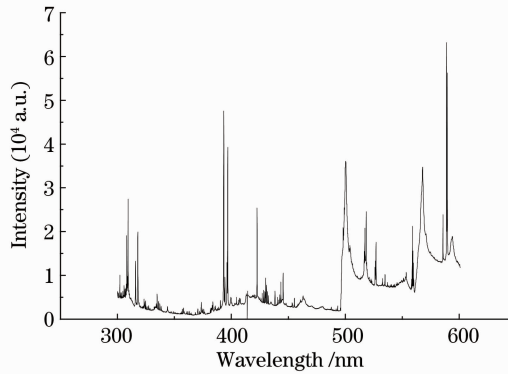


图 2 300~600 nm 谱图

Fig. 2 Spectrum of sample from 300 nm to 600 nm

对比 Cu 324.754 nm 和 Cu 327.396 nm 两处光谱,在 Cu 324.754 nm 附近会给测量带来误差的是 Ti[II]324.86 nm 谱线,但是考虑到标准土壤样品 GBW07403 中 Ti 的质量分数只有 0.224×10^{-6} 且 Ti 的衰减速度快于 Cu,所以在本次实验中没有考虑 Ti 的干扰^[12]。Cu 在这两个波段的谱线参数如表 3 所示,Cu 在 324.754 nm 处的发射强度为 867 (a. u.),在 327.396 nm 处的发射强度为 496 (a. u.),综合考虑,选择采用 Cu 324.754 nm 作为 Cu 的分析谱线。

表 3 Cu 光谱线的部分参数

Table 3 Spectral line parameters of Cu

Line /nm	Element	Intensity (a. u.)	Energy of lower and upper levels /eV	Transition	Quantum number of lower and upper levels
324.754	Cu I	867	0, 3.82	4s 2S-4p 2P	1/2, 3/2
327.396	Cu I	438	0, 3.79	4s 2S-4p 2P	1/2, 1/2

3 定标曲线分析

在对样品中的 Cu 进行定量分析时,采用了外标法和两种不同的内标法。通过分析不同定标曲线的拟合度以及循环反演后得到的检测精度与检测稳定性,对比了三种定标曲线的优劣。

3.1 外标法定标曲线分析

图 3 是根据实验数据拟合得到的铜元素定量分析的定标曲线,其中横坐标是铜元素浓度,纵坐标是铜的

324.754 nm 谱线强度。校正曲线的线性拟合系数 $R^2 = 0.972$, 从拟合曲线中可以看出拟合度较低的原因是第三个样品点强度明显偏弱, 这很有可能是因为试验参数波动导致的。

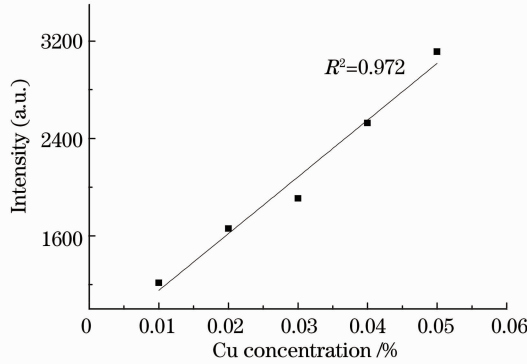


图 3 Cu 直接拟合所得定标曲线

Fig. 3 Linear relationship between the intensity and the Cu concentration

3.2 参考元素内标法定标曲线分析

在内标法分析中, 选用 Ca 作为内标元素。在 GBW07403 标准土壤中, Ca 的质量分数为 0.9%。Ca 在 317.9 nm 处的峰值谱线明显且稳定而且与 Cu 324.754 nm 处的峰值谱线具有相近的电离能, 所以用 Ca 作为内标元素来降低实验参数波动和基体效应的影响是可行的^[13]。

在高温等离子体中, 引起特征谱线光谱展宽的主要因素有自然宽度、多普勒展宽、Stark 展宽和仪器展宽。自然展宽一般为 10^{-5} nm 量级, 在光谱分析中可以直接忽略。多普勒展宽决定于离子温度, 它的展宽量级一般为 10^{-3} nm, 而实验得到的展宽量级一般为 10^{-1} nm, 所以在分析中同样也忽略了它的影响^[14]。因此实验中需要考虑的展宽主要是 Stark 展宽和仪器展宽。Stark 展宽是由高温等离子体中带电粒子的碰撞引起的, 它实际上是属于 Stark 效应, 即电场对谱线的影响, 其线形主要是洛伦兹形^[15]。仪器展宽是由于光的衍射效应造成的, 对于实验所选用的光谱仪来说, 其谱线主要为高斯形。综合分析可以将展宽表示为高斯线形与洛伦兹线形的卷积, 称其为 Voigt 轮廓函数。

将 1 号样品谱图中的 Ca 317.9 nm 谱线做 Voigt 拟合, 得到的拟合曲线如图 4 所示。

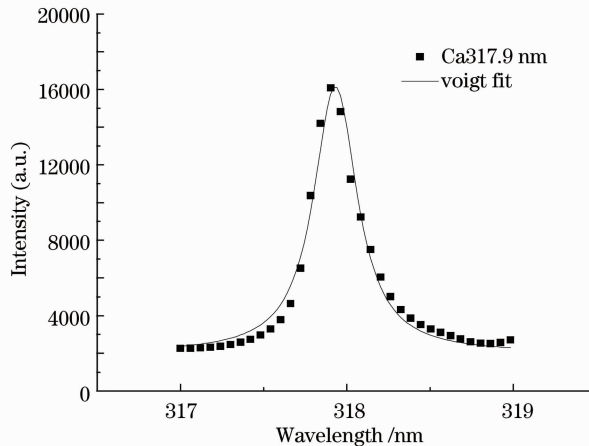


图 4 Ca 317.9 nm Voigt 拟合曲线

Fig. 4 Fitting curve by Voigt function of Ca in the sample

其拟合公式为

$$y = y_0 + (2A \ln 2 W_L) / (\pi^{1.5} W_G^2) \text{integ} \{ \exp(-t^2) / \{ [(\ln 2)^{1/2} W_L / W_G]^2 + [2(\ln 2)^{1/2} (x - x_c) / W_G - t]^2 \} \},$$
 式中 W_G 为高斯展宽, W_L 为洛伦兹展宽, x_c 为峰值中心点, integ 表示数值取整。将 x_c 代入拟合公式求出拟合曲线的峰值高度 H , 然后减去曲线的渐近线值 y_0 即背景噪声就可以得到谱线的净强度值 $\Delta y = H - y_0$ 。

图 5 是根据实验数据, 先将 Ca 317.9 nm 和 Cu 324.754 nm 处的峰值谱线做 Voigt 拟合求得净强度值, 然

后采用内标法得到的定标曲线。其横坐标为 Cu 浓度和 Ca 浓度之比,纵坐标为 Cu 324.754 nm 和 Ca 317.9 nm 处的谱线峰值之比^[16]。校正曲线的线性拟合度 $R^2=0.9984$ 。

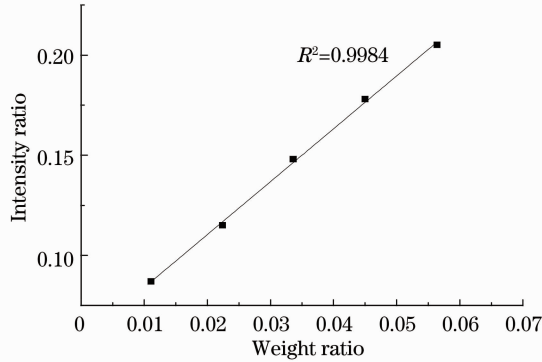


图 5 以 Ca 319.7 nm 为内标得到的拟合曲线

Fig. 5 Linear relationship between the intensity ratio and content ratio of Cu to Ca

3.3 参考面积内标法定标曲线分析

在以一定范围内谱线面积作为内标的方法中,选取了谱图中 323~326 nm 的部分,这是由于这一波段除了含有 Cu 324.754 nm 谱线以外,还含有 Mn I 324.852 nm, Ti I 325.57 nm, Si II 323.45 nm 等多条谱线的叠加,所以比较稳定可靠。其谱图如图 6 所示。

将这一波段谱线的面积作为内标参量,以 Cu 的浓度作为横坐标,Cu 的光谱强度与 323~326 nm 的谱线面积之比作为纵坐标得到的定标曲线如图 7 所示,其线性拟合度为 0.997。

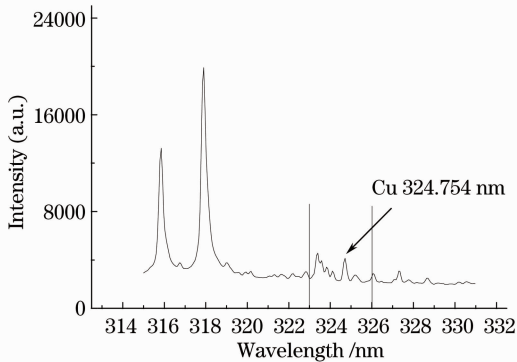


图 6 315~330 nm 处谱图

Fig. 6 Spectrum of sample from 323 nm to 326 nm

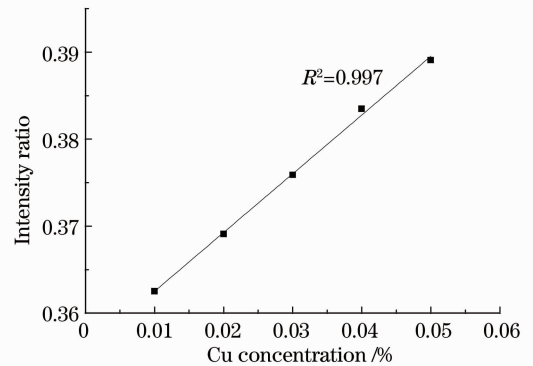


图 7 面积内标得到的定标曲线

Fig. 7 Linear relationship between intensity ratio and Cu concentration

3.4 循环反演

在实验分析中采用了循环反演的方法对比了三种定标方法的测量精度。所谓循环反演,就是依次假设 1~5 号样品为待测未知样品,然后通过其他四个样品得到定标曲线去反演推测出待测样品的浓度。反演结果如表 4 所示。

表 4 不同方法相对偏差比较

Table 4 Comparison of relative deviation

	Exterior label method	Taking Ca as reference element	Taking the area as reference
1	0.31	0.022	0.008
2	0.065	0.023	0.026
3	0.157	0.025	0.008
4	0.0175	0.019	0.041
5	0.114	0.025	0.032
Average relative deviation	0.1327	0.0228	0.023

由表 4 可以看出外标法直接拟合反演出 Cu 含量的相对偏差波动很大,且平均相对偏差为 13%,远大于参考元素内标法取得的 2.28%和参考面积内标法取得的 2.23%。这说明采用内标法能够有效地去除激光能量波动以及一些外部条件变化给实验测量数据带来的误差,从而提高检测精度。对比两种内标法,发现虽然它们的平均相对偏差很接近,但是利用参考元素内标法取得的相对偏差的波动较小,这很可能是因为对分析谱线峰值采用了 Voigt 拟合,能有效地得到光谱的净峰值强度,很好地避免了背景热噪声对定量分析的影响。

4 结 论

应用 LIBS 技术对土壤样品中的 Cu 元素进行了定标曲线分析,得出采用两种内标法得到的定标曲线都有相对于外标法更高的拟合度。同时在利用 Ca 作为内标元素的分析中,通过分析光谱展宽原因,提出在内标法中先采用 Voigt 拟合谱线求得峰值净强度减少背景热噪声干扰,这样得到的定标曲线拟合度达到了 0.998,且反演求得的 Cu 浓度与标准值的平均相对偏差为 2.28%,具有较好的检测精度。在对比两种内标法循环反演求 Cu 浓度时,得出采用参考元素内标法得到的相对偏差波动较小、稳定性好。这为将来采用内标法建模,应用于便携式 LIBS 测量系统提供了一定依据。

参 考 文 献

- 1 Brech F, Cross L. Optical microemission stimulated by ruby laser [J]. Appl. Spectrosc, 1962, 16(2): 59-64.
- 2 Dong Meirong, Lu Jidong, Li Jun, *et al.*. Properties of laser induced breakdown spectroscopy between liquid steel and solid steel [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(1): 0130002.
董美蓉, 陆继东, 李 军, 等. 液相和固相钢铁的激光诱导击穿光谱特性[J]. 光学学报, 2011, 31(1): 0130002.
- 3 Chen Kai, Lu Jidong. Determination of potassium concentrations in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2011, 23(2): 293-297.
陈 凯, 陆继东. 复混肥中钾含量的激光诱导击穿光谱分析[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(2): 293-297.
- 4 Lu Weiye, Lu Jidong, Yao Shunchun, *et al.*. Synchronization detection of nitrogen phosphorus potassium in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(10): 1008003.
卢伟业, 陆继东, 姚顺春, 等. 复合肥氮磷钾元素含量的激光诱导击穿光谱同步测量[J]. 中国激光, 2011, 38(10): 1008003.
- 5 Salle B, Lacour J L, Mau chien P, *et al.*. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2006, 61(3): 301-313.
- 6 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(11): 1115002.
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 石墨富集方式下水中痕量元素铅的激光诱导击穿光谱测量[J]. 中国激光, 2011, 38(11): 1115002.
- 7 Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Detection of chromium in solution by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(9): 093001.
徐 媛, 姚明印, 刘木华, 等. 溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱检测[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(9): 093001.
- 8 Nicole Gilon, Lionel Dutruich, Viktor Kanicky, *et al.*. A simple LIBS method for fast quantitative analysis of fly ashes [J]. Fuel, 2010, 89(11): 3468-3474.
- 9 Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, *et al.*. Measurement and analysis of lead in soil using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2011, 48(5): 053002.
鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤中铅元素的激光诱导击穿光谱测量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(5): 053002.
- 10 Chen Tianbing, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Quantitative analysis of Ba and Sr in soil using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(6): 1658-1661.
陈添兵, 姚明印, 刘木华, 等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析土壤中 Ba 和 Sr [J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(6): 1658-1661.
- 11 Winefordner J D, Gornushkin I B, Correll T, *et al.*. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars:

- special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star [J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19(9): 1061–1083.
- 12 Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, *et al.*. Measurement and analysis of copper in soil using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(11): 3132–3135.
鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤中铜元素的激光诱导击穿光谱测量分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(11): 3132–3135.
- 13 N Taefi, M Khalaji, S H Tavassoli. Determination of elemental composition of cement powder by spark induced breakdown spectroscopy [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(7): 1114–1119.
- 14 Lu Tongxing, Cui Zhifeng, Zhao Xianzhang. Measurement and calculation of Stark broadening of Mg spectral lines in laser plasma [J]. *Chinese J Lasers*, 1994, 21(2): 114–120.
陆同兴, 崔执凤, 越献章. 激光等离子体镁光谱线 Stark 展宽的测量与计算[J]. *中国激光*, 1994, 21(2): 114–120.
- 15 Zheng Zeke, Ma Xiaohong, Zhao Huafeng, *et al.*. Research on laser induced breakdown spectroscopy for detection of trace Cu in polluted soil [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(12): 3383–3387.
郑泽科, 马晓红, 赵华凤, 等. 激光诱导击穿谱检测土壤微量铜元素污染研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(12): 3383–3387.
- 16 A Mansoori, B Roshanzadeh, M Khalaji, *et al.*. Quantitative analysis of cement powder by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Opt Lasers Eng*, 2011, 49(3): 318–323.