

激光诱导击穿光谱检测赣南脐橙种植土壤的 Cu 和 Cr

林永增 姚明印 陈添兵 黎文兵 郑美兰 刘木华

(江西农业大学生物光电及应用实验室, 江西 南昌 330045)

摘要 将激光诱导击穿光谱(LIBS)技术应用于对赣南大面积脐橙种植地土壤中重金属元素的快速检测。对采自赣南信丰县和安远县内 16 个不同地区的土壤样品进行激光诱导击穿光谱实验和原子吸收光谱实验,检测其中的 Cu 和 Cr。通过特征光谱强度、信背比和真实浓度的比较可知,Cu 和 Cr 两种重金属元素在土壤中的浓度分别为 $3.179 \mu\text{g/g}$ 、 $6.524 \mu\text{g/g}$ 时,在激光诱导击穿光谱检测中的特征光谱强度非常明显,检测的相对标准偏差(RSD)值都在 10% 左右。但在定量分析上,需在消除基体效应上做深入的实验探讨并在数据处理上寻找新的方法。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;快速检测;重金属

中图分类号 O433 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP50.053002

Detection of Cu and Cr in the Soil of Navel Orange Plantation in Gannan by LIBS

Lin Yongzeng Yao Mingyin Chen Tianbing Li Wenbing
Zheng Meilan Liu Muhua

(Optics-Electrics Application of Biomaterials Laboratory, Jiangxi Agricultural University,
Nanchang, Jiangxi 330045, China)

Abstract In order to detect the heavy metal in the soil of navel orange plantation land in Gannan based on laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), LIBS and atomic absorption experiments are performed on the samples collected from 16 different areas in Xinfeng an Anxi county of Gannan to detect the Cu and Cr elements. From the information of spectral intensity, signal to background ratio and real concentrations of Cu and Cr in different areas, the lowest concentration of Cu and Cr in the soil gained in atomic absorption experiment are $3.179 \mu\text{g/g}$ and $6.524 \mu\text{g/g}$, respectively, while their spectral intensities in elements are both very obvious. And the relative standard deviation (RSD) in LIBS are all around 10%. However, in-depth experimental study to eliminate matrix effects and new methods for data processing should be done for quantitative analysis.

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

OCIS codes 300.6365; 120.1880; 160.3900

1 引言

江西赣南山地面积大,土地肥沃,对于脐橙种植而言有着得天独厚的气候、土壤条件优势,有“中国脐橙之乡”和“中国脐橙之希望”之称。脐橙中含有多种人体所需的矿物质元素,且种植脐橙经济效益非常可观。但是随着工业的不断发展,废气、废水和废渣的任意排放,致使重金属等污染物进入果树种植园区。重金属可以通过食物链进入人体和动物体中并且在体内富集起来,干扰生理功能,破坏生理作用,危害人畜健康,引

收稿日期: 2012-12-26; 收到修改稿日期: 2013-02-27; 网络出版日期: 2013-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(30972052)、教育部新世纪优秀人才支持计划(090168)、江西省科技厅科技支撑计划(2010BSB08901)和江西省教育厅科技计划(CJJ12294)资助课题。

作者简介: 林永增(1986—),硕士研究生,主要从事环境污染光学无损检测方面的研究。E-mail: linyz.2011yz@yahoo.cn

导师简介: 刘木华(1969—),男,教授,主要从事农产品光学检测方面的研究。E-mail: suikelmh@sohu.com

(通信联系人)

发癌症和其他疾病^[1],如水俣病和骨痛病等公害病都是由于重金属污染引起的。脐橙主要通过土壤吸收养分。万益群等^[2]在用微波消解/电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定赣南脐橙及其种植土壤中的矿物质元素的分析研究中发现,在种植土壤中含量丰富的矿物质元素,在脐橙的皮、肉中的含量相对也高。因此,检测分析土壤中的重金属元素意义重大。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种能够实现快速、实时在线和多元素同时检测的先进技术,被广泛应用于土壤污染^[3~7]、水污染^[8~10]、农产品检测^[11,12]和冶金业^[13~16]等领域。LIBS技术利用高能激光直击样品表面产生瞬间的等离子体火花,在等离子体由高能态回到基态时,不同的元素发出不同的特征光,再对特征光进行采集,分析研究特征光谱所属的元素类别和含量信息。

本文对采自赣南脐橙产地不同区域的土壤进行 LIBS 实验检测,并利用原子吸收光谱法对 LIBS 检测结果进行了对比分析。

2 实验

2.1 实验装置

研究所用的实验装置示意图如图 1 所示,包括 Nd:YAG 脉冲激光发生器(Nimma-200,北京镭宝光电技术有限公司)、数字延迟发生器(Mold DG535 美国斯坦福研究系统公司)、八通道光纤光谱仪(AvaSpec-2048FT-8RM,荷兰 Avantes 公司)、二维精密旋转仪(SC300-1A,北京卓立汉光仪器有限公司)和计算机。激光由工作波长为 1064 nm,脉宽为 8 ns,频率为 2 Hz 的激光器发出,经 45° 反射镜直射土壤样品表面,产生等离子体火花,然后经过八通道光纤光谱仪收集处理存入计算机内。八通道光纤光谱仪由数字延迟发生器控制延迟时间触发工作,可收集的

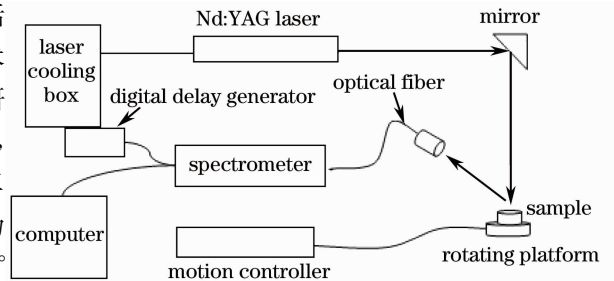


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of LIBS experimental system

的波长范围是 200~1050 nm,分辨率为 0.06~0.13 nm。土壤样品在采集回来后通过除杂碾磨成粉,其后每种样品称取 5 g,用台式粉末压片机(天津市思创精实科技发展有限公司)在 20 MPa 的压力下压制直径为 30 mm 的圆饼。实验时,土壤样品放在二维精密旋转仪的旋转平台上,使激光均匀地辐照在样品的不同点上。

2.2 实验样品

实验所用的 16 个土壤样品分别采自脐橙种植面积大且种植历史悠久的赣南信丰、安远两个县的 16 个区域,样品编号如下:1#(车头镇)、2#(小平村)、3#(牛犬山)、4#(坑头寨)、5#(烂泥龙区)、6#(马脚下)、7#(坪石林场)、8#(坪石西坑)、9#(冶炼厂山脚下)、10#(稀土冶炼厂)、11#(安西热水村)、12#(安西河泥)、13#(百里脐橙带 A 段)、14#(百里脐橙带 B 段)、15#(百里脐橙带 C 段)、16#(百里脐橙带 D 段),其中 1#~6# 采自安远县,7#~16# 采自信丰县。

3 结果与分析

3.1 样品激光诱导击穿光谱分析

实验所采用的激光脉冲能量为 110 mJ,延迟时间为 1.4 μ s。实验时,高能脉冲激光辐照样品表面,光谱仪共采集 5 幅光谱,每幅光谱均是 30 个脉冲平均作用的结果,再对 5 幅光谱求平均,以此作为样品的特征光谱强度。

实验中对 Cu 和 Cr 两种重金属进行了检测分析,通过光纤光谱仪收集到的两种重金属的特征光谱图如图 2 所示,明显观测到了 Cu I 324.75 nm 谱线和 Cr I 425.43 nm 谱线。其中 Cu I 324.75 nm 谱带处背景信号比较大,由于土壤基体成分的复杂性,在这个谱带上又有其他元素的特征光谱波峰出现,与检测的目标元素特征光谱波峰形成相互干扰,甚至出现相互掩盖的现象,而在 Cr I 425.43 nm 谱带处出现的背景噪声就很平静,且各元素特征光谱波峰也没有出现相互重叠的现象。由此可知,土壤中其他元素或杂质对 Cr I 425.43 nm 的

干扰比较小。

3.2 样品真实浓度分析

分别取 16 个样品各 0.5 g 进行电热板湿法消解,经超纯水定容成 50 mL 消解溶液。用国家标准样品 Cu (GSB 04-1725-2004) 和 Cr (GSB 04-1723-2004) 的单元素标准溶液配备不同浓度的校正溶液, Cu 的各校正溶液浓度为 0、0.050、0.100、0.200、0.400 $\mu\text{g/mL}$, Cr 的各校正溶液为 0、0.100、0.200、0.400、0.500 $\mu\text{g/mL}$ 。在原子吸收分光光度计(AAS)火焰法检测中得到的校正曲线如图 3 所示,纵坐标为吸光度,横坐标为校正溶液浓度, Cu 和 Cr 的相关系数分别为 0.99703 和 0.99932。通过校正曲线 AAS 所测得消解液中 Cu 和 Cr 的浓度(C_{dig})与其折算成在土壤中的浓度(C_{soil})如表 1 所示,检测各样品时的相对标准偏差(RSD)都在 5% 以下,与国家标准土壤环境质量标准 GB 15618-1995 比较,它们在土壤中的含量都在标准范围之内。

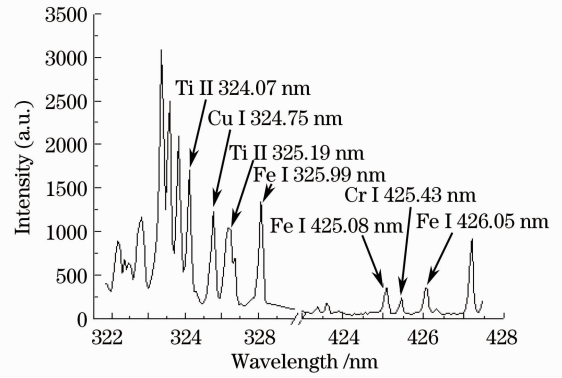


图 2 土壤的激光诱导击穿光谱

Fig. 2 LIBS spectra of soil sample

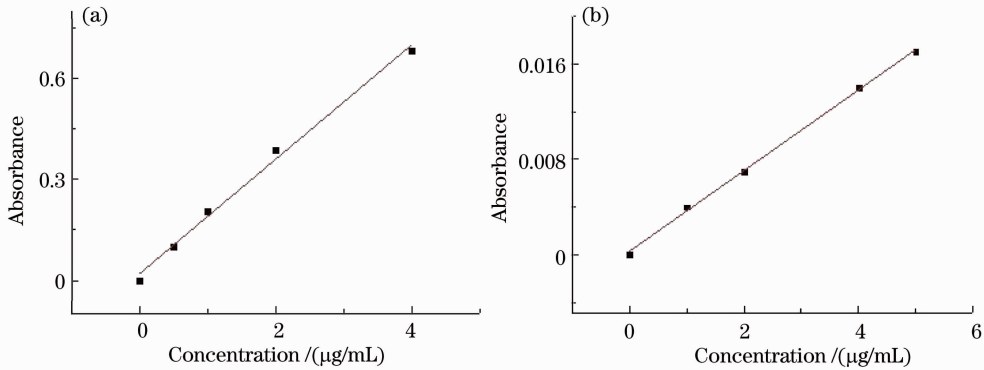


图 3 Cu 和 Cr 在 AAS 中的校正曲线

Fig. 3 Correction curves of Cu and Cr in AAS

表 1 Cu 和 Cr 在消解液与土壤样品中的浓度

Table 1 Concentrations of Cu and Cr in the digestion solution and soil samples

Sample number	Cu			Cr		
	$C_{\text{dig}} / (\mu\text{g/mL})$	RSD / %	$C_{\text{soil}} / (\mu\text{g/g})$	$C_{\text{dig}} / (\mu\text{g/mL})$	RSD / %	$C_{\text{soil}} / (\mu\text{g/g})$
1 #	0.577	1.8686	56.635257	1.217	1.1983	119.45425
2 #	0.643	1.3099	64.571199	0.157	4.609	15.766218
3 #	0.929	0.5405	93.160850	0.111	4.8554	11.131167
4 #	0.918	3.706	90.141398	0.525	1.4066	51.551453
5 #	1.188	1.8631	119.25316	0.065	3.0297	6.5247942
6 #	0.852	0.561	84.272997	0.618	3.1456	61.127596
7 #	0.302	1.1854	30.067702	0.479	2.3105	47.690163
8 #	0.252	0.7146	24.604569	0.295	0.9686	28.802968
9 #	0.39	0.2556	38.522323	0.295	3.9229	29.138680
10 #	0.093	1.3455	9.2537313	—	3.6225	—
11 #	0.126	1.9941	12.396694	0.479	2.5059	47.127115
12 #	0.032	1.4775	3.1790184	—	4.1355	—
13 #	0.164	0.8221	15.796570	0.341	0.6039	32.845309
14 #	0.252	1.0224	25.444264	0.433	2.1792	43.719709
15 #	0.302	0.1897	30.169830	0.894	1.0502	89.310689
16 #	0.302	0.9064	29.818325	1.078	1.0016	106.43759

3.3 元素的特征光谱强度与浓度的对比分析

各地区 Cu 和 Cr 的 LIBS 特征光谱强度、信背比和浓度如图 4 所示,其中信背比(SBR)通过 Lorentz 拟合后,由信背比 $R_{SB} = (H - y_0) / y_0$ 计算得到,式中 H 为拟合后的相对特征光谱强度值, y_0 为背景信号值。从图中可以看出在 AAS 中能检测到的浓度在 LIBS 中也有相应的特征光谱强度,在 AAS 中未检测到 Cr 元素的 10# 和 12# 两个地区也存在特征光谱强度,但 10# 和 12# 两个地区的信背比不存在(在图中看做 0),由此可知,未检测到 Cr 元素地区的特征光谱强度为背景信号,LIBS 检测各地区土壤中的 Cu 和 Cr,在浓度分别为 $3.17 \mu\text{g/g}$ 和 $6.524 \mu\text{g/g}$ 时,其特征光谱强度也非常明显。且对 16 个地区检测时的相对标准偏差都在 10% 左右。

LIBS 技术检测 Cu 和 Cr,在土壤中的浓度分别为 $3.17 \mu\text{g/g}$ 和 $6.524 \mu\text{g/g}$ 时,谱线 Cu I 324.75 nm 和 Cr I 425.43 nm 上都有明显的特征光谱强度。由此可知,在实验中,LIBS 检测到 Cu 和 Cr 在土壤中的最低浓度分别为 $3.17 \mu\text{g/g}$ 和 $6.524 \mu\text{g/g}$ 。但是,由于各地区土壤样品基体的差别,它们的真实浓度与特征光谱强度之间的线性拟合相关性极差。以检测 Cr 的实验数据为例,如图 5 所示,Cr 在土壤样品中的浓度与其特征光谱强度关系点之间的离散性很大。所以,定量分析土壤中的重金属元素时,还需要在消除基体效应上做深入的实验研究,并在数据处理上寻找新的方法。

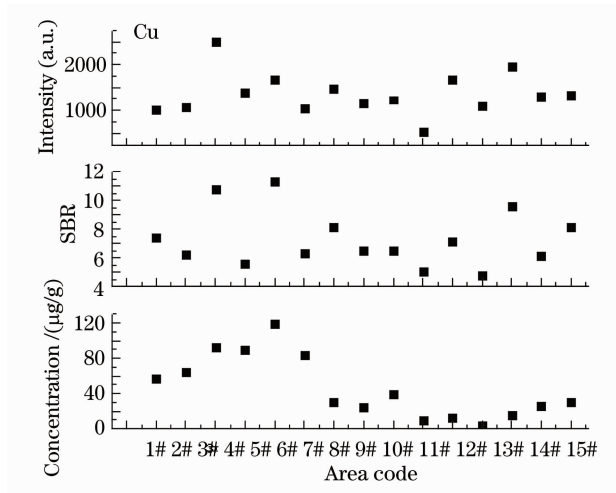


图 4 各地区 Cu 和 Cr 的特征光谱强度、信背比和真实浓度

Fig. 4 Characteristic spectral intensities, SBR and real concentration of Cu and Cr in different area

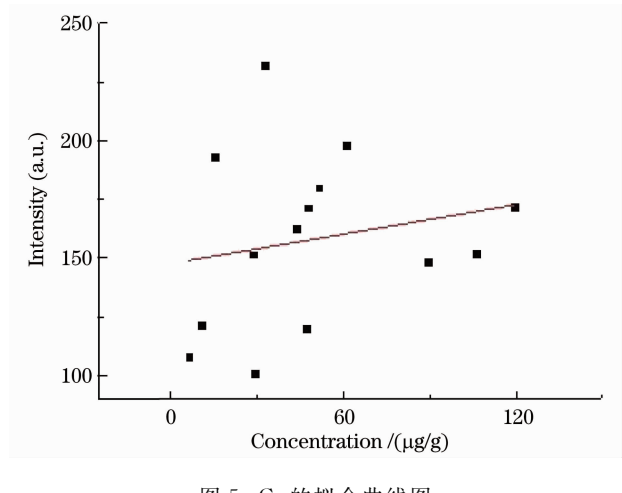


图 5 Cr 的拟合曲线图

Fig. 5 Fitting curve plot of Cr

4 结 论

对 16 个土壤样品做了 LIBS 实验,并且通过电热板湿法消解后用原子吸收光谱检测土壤中 Cu 和 Cr 两种重金属元素的含量。当原子吸收光谱检测到样品中含有这两种元素时,它们的 LIBS 也很明显。在实验中,LIBS 技术检测 Cu 和 Cr 两种重金属在自然土壤样品中的浓度分别为 $3.179 \mu\text{g/g}$ 和 $6.524 \mu\text{g/g}$ 时,都出现了明显的特征光谱强度,并且相对标准偏差大部分都在 10% 左右。但定量检测时,需要在消除基体效应上做深入的实验研究,在数据处理上寻找新的方法。

参 考 文 献

- 1 Feng Xiaoxia, Zhang Lei, Yin Wangbao *et al.*. Determination of heavy metal pollution in soil using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *J. Test and Measurement Technology*, 2009, **23**(3): 275~278
- 冯晓霞, 张 雷, 尹王保 等. 激光诱导击穿光谱测量土壤重金属污染研究 [J]. *测试技术学报*, 2009, **23**(3): 275~278
- 2 Wan Yiqun, Chen Meifen, Guo Lan *et al.*. Determination of trace elements in Gannan navel orange and soil by ICP-AES after microwave-assisted digestion [J]. *J. Nanchang University*, 2011, **35**(2): 155~159

- 万益群, 陈美芬, 郭 岚 等. 微波消解/ICP-AES 法测定赣南脐橙及其土壤中的矿物质元素 [J]. 南昌大学学报, 2011, **35**(2): 155~159
- 3 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的 Ba 和 Sr [J]. 光谱学与光谱分析, 2012, **32**(6): 1658~1661
- 4 Edilence Cristina Ferreira, Debora Marcondes Bastors Pereira Milori, Edinaldo Jose Ferreira *et al.*. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for multielemental determination in soil under sewage sludge application [J]. *Talanta*, 2011, **85**(1): 435~440
- 5 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
- 6 Sarah C. Jantzi, Jose R. Almirall. Characterization and forensic analysis of soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, Published online:02 April 2011
- 7 Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing *et al.*. Influence of laser energy and repetition rate on characteristic of laser-induced soil plasmas [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(2): 0215002
- 鲁翠萍, 刘文清, 赵南京 等. 激光能量及重复频率对土壤等离子体特性的影响 [J]. 中国激光, 2011, **38**(2): 0215002
- 8 T. Hussain, M. A. Gondal. Detection of toxic metals in waste water from dairy products plant using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2008, **80**(6): 561~565
- 9 K. Nilesh, A. K. Rai. LIBS — an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater [J]. *J. Hazardous Materials*, 2008, **150**(3): 835~838
- 10 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
- 11 Zhang Dacheng, Ma Xinwen, Zhu Xiaolong *et al.*. Application of laser-induced breakdown spectroscopy in analysis of microelements in three kinds of fruit samples [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(10): 6348~6353
- 张大成, 马新文, 朱小龙 等. 激光诱导击穿光谱应用于三种水果样品微量元素的分析 [J]. 物理学报, 2008, **57**(10): 6348~6353
- 12 S. Beldjilali, D. Borivent, L. Mercadier *et al.*. Evaluation of minor element concentrations in potatoes using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, **65**(8): 727~733
- 13 Lu Yunzhang, Wang Jiasheng, Qiao Dongpo *et al.*. Analysis of metal elements in stainless steel by using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, **30**(7): 10~15
- 路运章, 汪家升, 乔东坡 等. 激光诱导击穿光谱法分析不锈钢中金属元素 [J]. 冶金分析, 2010, **30**(7): 10~15
- 14 Dong Meirong, Lu Jidong, Li Jun *et al.*. Properties of laser-induced breakdown spectroscopy between liquid steel and soil 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
- 15 Cong Zhibo, Sun Lanxiang, Xin Yong *et al.*. Determination of iron, copper and silicon in aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, **31**(4): 9~13
- 丛智博, 孙兰香, 辛 勇 等. 激光诱导击穿光谱法测定铝合金中铁铜硅 [J]. 冶金分析, 2011, **31**(4): 9~13
- 16 Scott R. Goode, Stephen L. Morgan, Richard Hoskins *et al.*. Identifying alloys by laser induced breakdown spectroscopy with a time-resolved high resolution echelle spectrometer [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**: 1133~1138