

# 土壤疏松度对激光等离子体的影响分析

鲁翠萍 汪六三 刘晶 宋良图 王儒敬

中国科学院合肥智能机械研究所智能信息系统研究中心, 安徽 合肥 230031

**摘要** 利用Nd:YAG脉冲激光器作为光源,在实验室自然大气环境下诱导产生土壤激光等离子体,测量并分析了土壤疏松度对土壤中铅元素激光诱导击穿光谱特性的影响。实验结果表明,随着对土壤施加压力的变大,谱线强度和等离子体温度先随之增加后变化缓慢,谱线强度的相对标准偏差在压力为1400 N时达最小值。采用内标法和背景修正法对土壤疏松度的影响进行了修正,一定程度上减小了土壤疏松度的影响。

**关键词** 光谱学;激光诱导击穿光谱;疏松度;土壤

**中图分类号** O433.4; TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP51.103001

## Influence of Soil Porosity on Characteristics of Laser-Induced Soil Plasmas

Lu Cuiping Wang Liusan Liu Jing Song Liangtu Wang Rujing

Laboratory of Intelligent Decision, Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences,  
Hefei, Anhui 230031, China

**Abstract** The influence of soil porosity on characteristics of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of metal element Pb in soil is measured and analysed, using Nd:YAG (wavelength of 1064 nm) laser as the excitation source to induce soil plasma in the natural environment of the laboratory. The experimental results show that the spectral line intensity and plasma temperature increase with porosity firstly, and then change slowly. The minimum relative standard deviation of the spectral intensity is at the pressure of 1400 N. The internal standard method and background correction method are used to correct the influence of soil porosity, to some extent, reducing the porosity of the soil.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; porosity; soil

**OCIS codes** 300.2530; 300.6210; 140.3440

## 1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种最为常用的激光烧蚀光谱分析技术<sup>[1-3]</sup>。它是将具有高能量短脉冲的激光聚焦到样品表面,聚焦处的样品瞬间被激发到等离子态,产生原子发射光谱。通过分析原子发射光谱,对被测样品进行定性和定量分析。由于该技术具有以下优点:1)可同时进行多种元素分析;2)无须采样和样品预处理以及无二次污染;3)分析速度快,可实现原位、现场检测;4)所需样品量较少,对被分析对象几乎无损。该技术已被广泛应用于工业、考古研究及艺术品鉴定、医药检测、液体分析、食品检测、气体和水体污染监测等领域<sup>[4-9]</sup>,在土壤重金属污染<sup>[10]</sup>方面也有研究工作相继开展。

激光等离子体的形成与演化过程较复杂,与激光参数、环境参数及被测样品的基体具有明确的依赖关系<sup>[11-13]</sup>。由于土壤基体的复杂性,其物理化学特性(土壤疏松度、土壤温湿度、颗粒大小等)多变,严重影响着LIBS技术对土壤重金属元素的检测结果。本文通过对土壤样品施加不同压力,研究了土壤疏松度对土壤激光等离子体光谱特性的影响,并对疏松度的影响进行了修正。

## 2 实验介绍

实验室自行搭建的基于中阶梯光谱仪的LIBS系统,原理框图如图1所示。采用BigSky的Ultra CFR的

收稿日期:2014-04-05;收到修改稿日期:2014-05-05;网络出版日期:2014-08-28

基金项目:国家自然科学基金(61205146)、国家科技支撑项目(2012BAA20B02, 2012BAK17B15)

作者简介:鲁翠萍(1983-),女,博士,助理研究员,主要从事LIBS技术在土壤重金属污染检测中的应用研究。

E-mail: lcphu1983@126.com

Nd:YAG 激光器为光源,波长为 1064 nm,单脉冲能量为 100 mJ,脉冲宽度为 8 ns。用焦距为 100 mm 的透镜将激光束聚焦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;传输至中阶梯光谱仪完成光谱的分光与探测。激光器与光谱仪之间的工作时序由脉冲延迟发生器 DG535 控制。土壤样品置于旋转速率为 5 r/min 的工作台上,以保证样品测量的均匀性。

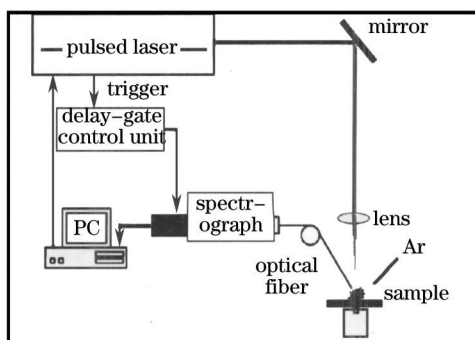


图 1 实验系统原理框图

Fig.1 Diagram of experimental system

实验中的土壤样品来自合肥西郊的董铺岛,经过杂质去除、自然风干、研磨,并用电子天平称其质量。分别对样品施加不同的压力,所施加的压力分别为 0、700、1400、2800、5600、8400、11200、14000 N。

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 激光诱导击穿特性分析

根据已做过的铅(Pb)元素特征谱线随时间演化的特性,设置实验参数为延迟时间为  $1 \mu\text{s}$ ,探测器门宽为  $2 \mu\text{s}$ ,曝光时间为 0.08 s,光谱仪增益为 0,每次测量累加 20 个激光脉冲,每个样品测量 8 次。选取 Pb I:405.78 nm 特征谱线为分析线。用洛伦兹线型对特征谱线进行拟合,得到特征谱线强度和背景值。

谱线强度和信号的标准偏差随压力的变化关系如图 2 所示。从图中可以看出铅的特征谱线强度随压力先逐渐增大后变化缓慢。当压力在 1400~14000 N 间变化时,谱线的强度基本上不变,这说明 1400 N 的压力已使样品颗粒之间的缝隙较小,此后再增大压力,样品颗粒之间的缝隙变化不大。测量信号的相对标准偏差(RSD)先随压力减小然后增加,在压力为 1400 N 时为最小。当施加压力较小时,样品颗粒间缝隙较大,激光每次作用激发的样品数量较少,随着施加压力的增大,激光每次作用的样品数量增加,但随着施加压力的进一步增大,样品颗粒间的缝隙较小,对激光能量的吸收减弱。在实际进行现场测量时,若不施加任何外界因素,样品将无法获得压制,故 LIBS 用于现场测量时,可考虑制作一个可实现对土壤样品实施 1400 N 压力的装置,从而提高特征信号强度及稳定性。

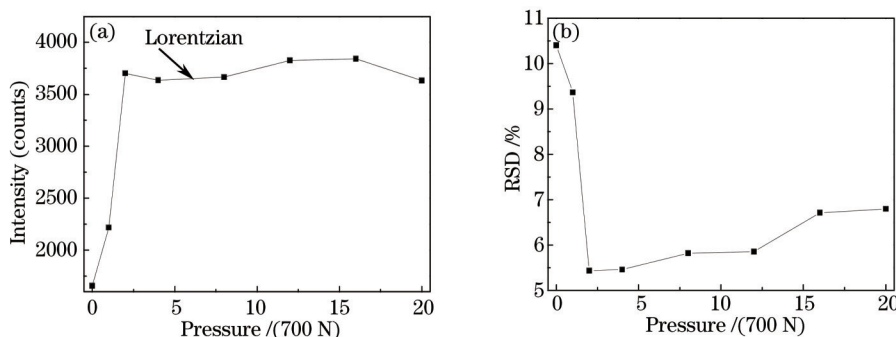


图 2 (a)Pb 的谱线强度和(b)信号的相对标准偏差的变化曲线

Fig.2 Changes of (a) line intensity of Pb and (b) RSD of signal

在等离子体局部热平衡已建立的情况下,可以通过测量谱线强度,利用玻尔兹曼曲线法计算得到等离子体温度。选取 400~440 nm 波长范围内铁(Fe)的 404.58、426.05、438.35、432.58 nm 四条特征谱线,每条谱线的  $g_j$ 、 $A_{ji}$ 、 $E_j$  可从美国国家标准技术研究所(NIST)网站<sup>[14]</sup>查到,其中  $g_j$  为激发态的统计权重, $A_{ji}$  为两个能级间的跃迁几率, $E_j$  为激发态能量,具体参数如表 1 所示。

表1 Fe原子特征谱线的光谱参数

Table 1 Spectral parameters of characteristic spectra I of Fe

Wavelength /nm	$E_j$ /eV	$A_{ji}$ /( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	$g_j$
438.35	4.31	0.50	11
432.58	4.47	0.50	7
404.58	4.55	0.75	9
426.05	5.31	0.32	11

图3给出施加不同压力情况下等离子体温度的变化。等离子体温度随施加压力的增大缓慢增大,这是由于随着施加压力的逐渐增大,样品颗粒之间的间隙变化不大。因为当样品颗粒之间的间隙变小时,激光等离子体内部的热量扩散较快且热交换较充分,因此等离子体温度升高。而当压强增大到一定程度后,再增大压力,样品颗粒之间的间隙变化不大,所以等离子体温度随所施加的压力变化为先较快后缓慢。

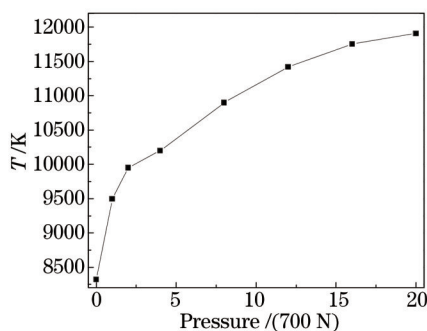


图3 等离子体温度随压力的变化

Fig.3 Plasma temperature with variation of pressure

### 3.2 土壤疏松度影响修正

基体效应严重影响 LIBS 技术的测量精度,需要针对不同的基体特征研究特征光谱的修正方法。基体效应主要通过影响等离子体特征参数(温度、电子密度)反映信号强度的变化,因而可通过分析光谱特性实现基体效应的光谱校准。目前常用的方法主要有内标法和背景修正法。

内标法是发射光谱分析中应用较多的一种定量分析方法,对于校正基体效应具有较好的效果。内标法需依赖于已知浓度的内标元素,不管是已有的或者特定引到样品中的。内标方法简单易操作,因此被广泛的采用。根据选取内标元素的原则,针对 Pb I:405.78 nm 的特征谱线,选取 Ca I:422.67 nm 作为内标谱线。图4所示为利用 Ca I:422.67 nm 修正的 Pb I:405.78 nm 的特征谱线强度与土壤疏松度的变化关系。从图中可以看到,针对土壤疏松度的变化,内标法有一定的修正作用。

由于激光等离子体连续背景辐射强度与温度、电子密度有关,因而可以利用背景信号强度对特征谱线强度随基体的变化进行修正。针对 Pb I:405.78 nm 的特征谱线,其附近 405 nm 没有其他原子的特征发射光谱,因而选取这个波长处的辐射强度作为连续背景信号对 Pb I:405.78 nm 的特征谱线强度进行修正。图5给

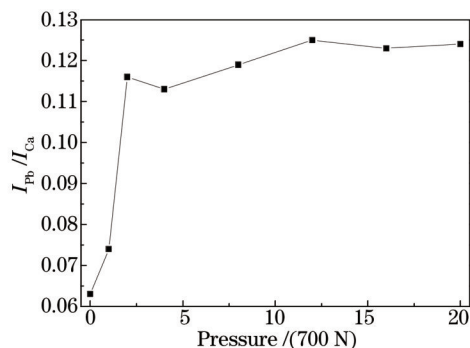


图4 内标法修正的谱线强度变化曲线

Fig.4 Changes of internal correction standard method of spectral intensity

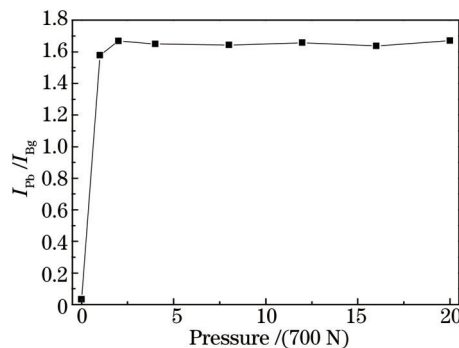


图5 背景修正的谱线强度变化曲线

Fig.5 Changes of the background correction method of spectral intensity

出背景修正的 Pb I:405.78 nm 的特征谱线强度随土壤疏松度的变化关系。从图中可以看到,背景修正对土壤疏松度变化对特征谱线强度的影响起到一定的修正作用。由于土壤的基体效应具有复杂的物理、化学机理,完全修正由基体效应导致的 LIBS 信号的变化现在还难以实现。但采用一定的修正方法可以达到优化检测结果的目的,具体采用何种修正算法还需要考虑具体的基体特征。

## 4 结 论

选取铅(Pb I: 405.78 nm)的特征谱线作为分析线,通过对土壤样品施加不同的压力,分析了土壤疏松度对激光诱导土壤等离子体特性的影响。研究表明,特征谱线强度、信号稳定性及等离子体温度受土壤疏松度的影响非常显著,在所施加压力为 1400 N 时,信号稳定性最好。同时,使用内标法和背景信号强度在一定程度上可以减轻土壤疏松度对激光等离子体的影响。所以,当 LIBS 技术用于现场检测时,应制备可以施加 1400 N 压力的装置并选取适当的修正方法。

## 参 考 文 献

- 1 Rusak D A, Castl E B C, Smith B W, *et al.*. Recent trends and the future of laser-induced plasma spectroscopy[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 1998, 17(8-9): 453-461.
- 2 Cremers D A, Radziemski L J. *Laser Plasmas for Chemical Analysis*[M]/L GR adziemski, D VV Solarz, J A Paisner. *Laser Spectroscopy and Its Application*. New York: Dekker, 1987. 351-415.
- 3 David A C, Radziemski Leon J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*[M]. New York: Cambridge University Press, 2006.
- 4 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性质[J]. *光学学报*, 2011, 31(1): 0130002.
- 5 Yoon Y, Kim T, Yang M, *et al.*. Quantitative analysis of pottery glaze by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Microchemical Journal*, 2001, 68(2-3): 251-256.
- 6 St-Onge L, Kwong E, Sabsabi M, *et al.*. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(7): 1131-1140.
- 7 Panne U, Neuhauser R E, Haisch C, *et al.*. Remote analysis of a mineral melt by laser-induced plasma spectroscopy[J]. *Appl Spectrosc*, 2002, 56(3): 375-380.
- 8 Lei W Q, El Haddad J, Motto-Ros V, *et al.*. Comparative measurements of mineral elements in milk powders with laser-induced breakdown spectroscopy and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2011, 400(10): 3303-3313.
- 9 Hettlinger B, Hohreiter V, Swingle M, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for ambient air particulate monitoring: correlation of total and speciated aerosol particle counts[J]. *Appl Spectrosc*, 2006, 60(3): 237-245.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 Li Xiaoyin, Lin Zhaoxiang, Liu Yuyan, *et al.*. Spectroscopic study on the behaviors of the laser-induced air plasma[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, 24(8): 1051-1056.  
李小银, 林兆祥, 刘煜炎, 等. 激光大气等离子体光谱特性实验研究[J]. *光学学报*, 2004, 24(8): 1051-1056.
- 13 Yao Shunchun, Lu Jidong, Lu Zhimin, *et al.*. Influence of sample morphology on laser ablation properties of coal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(4): 1126-1130.  
姚顺春, 陆继东, 卢志民, 等. 样品形态对燃煤的激光烧蚀特性影响分析[J]. *光学学报*, 2009, 29(4): 1126-1130.