

土壤中Cr、Cu元素谱线特性对LIBS的影响

段文钊 徐送宁 宁日波 李倩 姜冉

沈阳理工大学理学院, 辽宁 沈阳 110159

摘要 利用激光诱导击穿掺杂Cr、Cu元素的自制土壤样品,对元素特征谱线的信背比随含量的变化情况进行对比分析,并选择常用谱线Cr(I) 425.435 nm, 427.481 nm、Cu(I) 324.754 nm, 327.396 nm,利用相应Fe谱线作为内标作出校准曲线,计算检出限,研究谱线跃迁能级的原子组态、角动量和跃迁几率等微观特性对校准曲线和检出限的影响。研究表明,信背比高的谱线得到的检出限相对较低,对元素检测更为敏感;谱线的信背比与谱线对应的跃迁几率无关。跃迁原子组态相同的谱线的信背比随含量变化显示出相同的变化趋势,其中角动量相对较大的谱线Cr(I) 425.435 nm(4-3)和Cu(I) 324.754 nm(3/2-1/2)激发状况较好,得到的校准曲线的线性拟合值也相对较高,检出限相比于角动量小的谱线Cr(I) 427.481 nm(3-3)和Cu(I) 327.396 nm(1/2-1/2)分别降低了11%和42%,对元素检测的灵敏度更高,更适合作为元素检测的特征谱线。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 校准曲线; 跃迁能级; 土壤; 检出限

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP53.023003

Effect of Spectral Characteristics of Cr and Cu in Soil on Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Duan Wenzhao Xu Songning Ning Ribo Li Qian Jiang Ran

College of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang, Liaoning 110159, China

Abstract Laser is focused on soil samples doped with Cr and Cu elements. Signal-to-background ratio (SBR) of Cr (I) 425.435 nm, 427.481 nm and Cu (I) 324.754 nm, 327.396 nm is analyzed. The calibration curve is drawn using the intensity ratio of each line to the Fe reference line intensity, and the limit of detection is calculated. The effect of atomic configuration, angular momentum and transition probability on calibration curve and limit of detection is studied. It is indicated that the high SBR spectral line gets lower limit of detection, and is more sensitive to element detection. The spectral line SBR is independent on transition probability. The variation in SBR with element content exhibits similar characteristics for the lines with the same atomic configuration. The excitation of lines with large angular momentum is better with higher regression coefficient of calibration curves. The limit of detection of Cr (I) 425.435 nm (4-3) and Cu (I) 324.754 nm (3/2-1/2) decreases by 11% and 42% compared to the lines Cr (I) 427.481 nm (3-3) and Cu (I) 327.396 nm (1/2-1/2) respectively. The lines with large angular momentum are more sensitive and more suitable for element detection.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; calibration curve; transition energy level; soil; limit of detection

OCIS codes 300.6365; 160.2120; 020.1335; 300.6170

1 引言

近年来,随着经济全球化的快速发展,环境污染日益严峻,其中土壤中的重金属污染尤为严重,其特殊性在于重金属不能被土壤微生物降解,当重金属在土壤中的累积量达到一定程度时,不仅破坏土壤生态,降低土壤质量,还会通过农作物进入食物链,从而损害人类健康。我国于2008年颁布了土壤环境质量标准(GB15618-2008)^[1],对我国农业、居住、商业和工业土壤中的重金属含量进行了标准分类。利用激光诱导击

收稿日期: 2015-07-27; 收到修改稿日期: 2015-08-30; 网络出版日期: 2015-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(61378042)

作者简介: 段文钊(1990—),女,硕士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱方面的研究。E-mail: dwz_ruoyi@sina.com

导师简介: 徐送宁(1962—),女,博士,教授,主要从事激光诱导击穿光谱方面的研究。

E-mail: xsn_201309@126.com(通信联系人)

穿光谱(LIBS)技术对土壤中重金属元素进行检测,具有快速分析、可进行全元素分析和远程分析等优势^[2]。

国内外许多学者对土壤中的多种重金属元素进行了检测分析^[3-8]。2009年,Gondal等^[9]创建了LIBS土壤污染实时监控系统,重点对土壤中的Cr元素进行分析检测,并通过化学方法将Cr离子转化为氧化物从而降低土壤中Cr离子数以缓解污染。郑泽科等^[10]选取Cu 324.754 nm和327.396 nm特征谱线对土壤中的Cu元素进行分析,得到Cu元素的检测限为67 mg/kg,并通过选择最佳光谱测量位置的方法有效提高信噪比。但在LIBS分析土壤重金属元素的过程中,由于土壤中常见的重金属元素(Cu,Pb,Zn,Cr,Ni,Mn,Cd等)能级结构复杂,谱线较多,选取不同的特征谱线得到的结果往往存在很大差异^[11-14]。对土壤中重金属元素进行分析时,选取适当的谱线在提高污染土壤LIBS检测水平方面有重要意义。

本文通过激光诱导击穿自制土壤样品,对样品中掺杂的Cu、Cr元素和土壤中Fe元素的特征谱线的信背比(SBR)变化情况进行了对比分析,并做出Cr(I) 425.435 nm、Cr(I) 427.481 nm、Cu(I) 324.754 nm、Cu(I) 327.396 nm的定标曲线,计算检出限。从谱线跃迁能级及跃迁几率角度对重金属元素的特征谱线进行了对比分析,研究谱线跃迁能级的原子组态、角动量和跃迁几率等微观特性对校准曲线和检出限的影响。

2 实验装置及样品制备

2.1 实验装置

实验采用1064 nm的Nd:YAG激光器在能量为67.6 mJ、脉宽为16 ns条件下,通过焦距 $f=100$ mm的石英透镜会聚到自制土壤样品表面,土壤等离子体的辐射光信号由Andor收光装置收集,通过光纤耦合到光谱仪(Andor,SR-750-A-R光谱仪),光栅密度为1200 l/mm,狭缝宽度为0.06 mm,系统光谱偏移为0.06 nm。光信号经过增强电荷耦合器件(ICCD)(Andor,iStar DH3)放大转换后将数据通过软件(Andor Solis)传输到计算机保存处理。在实验过程中Andor Solis调节ICCD触发激光器的同时对光谱仪分光信号进行处理,控制激光频率为1 Hz,接收光信号门延迟时间为175 μ s,系统增益为500。实验装置如图1所示。

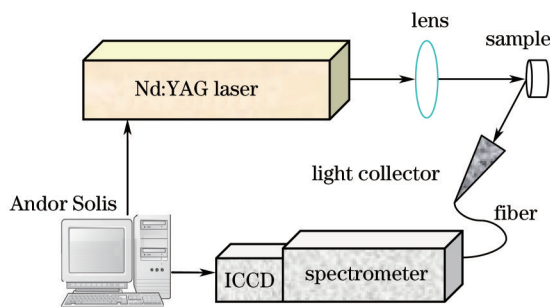


图1 LIBS实验设备

Fig.1 LIBS experimental setup

2.2 样品制备

实验取得辽宁沈阳浑南新区自然土壤,筛出杂质后备用。将 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分析纯试剂按比例配成水溶液与土壤充分混合后,放入恒温干燥箱在60 $^\circ\text{C}$ 烘干12 h,再溶于饱和蔗糖溶液以提高土壤的粘合力,充分混合后烘干,配制成浓度范围为40~5000 mg/kg的土壤样品。在13 MPa压强下将配制土壤压制成直径约为10 mm、厚度为4 mm的圆柱型片。自制土壤样品掺杂的重金属元素含量如表1所示。

表1 土壤样品中Cr,Cu掺杂含量

Table 1 Content of doped Cr and Cu in soil samples

Content/(mg/kg)		Sample							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Element	Cr	40	80	160	300	600	1200	3000	5000
	Cu	40	80	200	400	600	1000	2000	5000

3 结果与讨论

对自制土壤中掺杂的Cr、Cu元素的常用谱线Cr(I) 425.435 nm,Cr(I) 427.481 nm,Cu(I) 324.754 nm,Cu(I) 327.396 nm以及土壤中的原始元素Fe特征谱线356.538,357.001,360.886,361.877,363.146 nm的谱

线情况进行了对比分析。每组实验采集15组数据,对数据进行平均处理。图2为激光诱导击穿5号土壤样品的谱线情况。由图2可知,5号样品中Cr、Cu元素的含量均为600 mg/kg,光谱仪分别在325,360,425 nm 中心的收光范围对光谱进行采集,谱线背景强度均在520左右,Cr(I) 425.435 nm,Cr(I) 427.481 nm 谱线强度均在2200左右,Cu(I) 324.754 nm,Cu(I) 327.396 nm 谱线强度则在1050、950左右。由此可见,在相同含量及激发条件下,不同谱线得到的谱线强度情况存在很大差异。对于影响谱线特性变化的因素,从谱线的跃迁能级、跃迁几率等微观机制方面对此进行了分析。

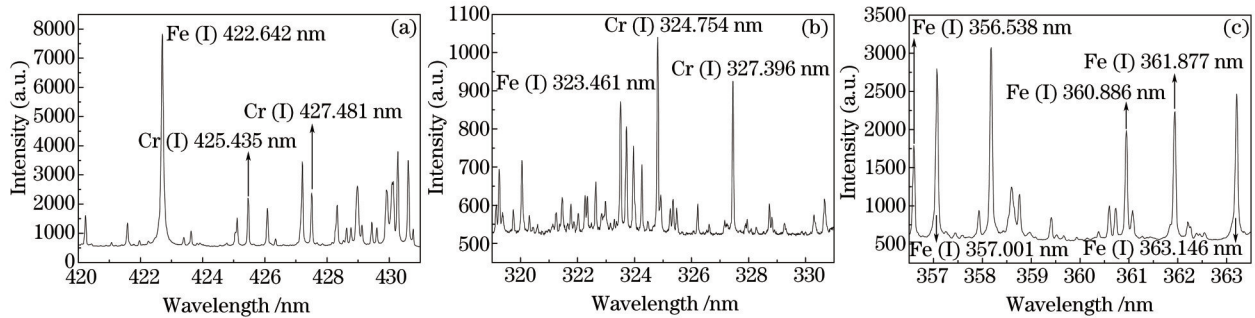


图2 5号土壤样品的元素特征谱线。(a) Cr; (b) Cu; (c) Fe

Fig.2 Characteristic spectral lines of elements in No.5 soil sample. (a) Cr; (b) Cu; (c) Fe

3.1 特征谱线信背比

图3为Cr(I) 425.435 nm,Cr(I) 427.481 nm,Cu(I) 324.754 nm,Cu(I) 327.396 nm 信背比随元素含量的变化情况。图4为Fe的5条特征谱线在各土壤样品中信背比的变化情况。由图3可知,Cr谱线的信背比强度明显高于Cu谱线,且信背比在含量为5000 mg/kg时稍有下降。含量低于2000 mg/kg时,Cr和Cu的信背比随着浓度升高快速增大,而在2000~3000 mg/kg 含量范围内Cr谱线的信背比增长变缓,含量为5000 mg/kg 时,Cr和Cu的信背比均降低。图4中,由于配制样品过程中掺杂元素的含量增大,自然土壤的含量降低,所以Fe元素的信背比逐渐降低。Fe(I) 357.001 nm 谱线的信背比相比于其他谱线强度最高,Fe(I) 356.538 nm 的谱线信背比最低。

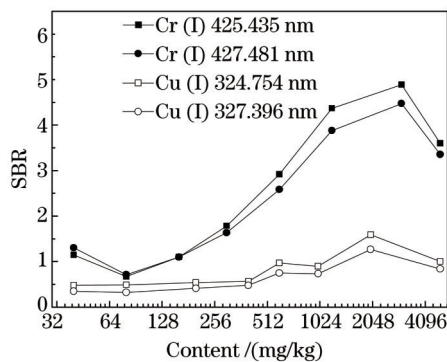


图3 Cr、Cu 谱线信背比

Fig.3 SBR of Cr and Cu spectral lines

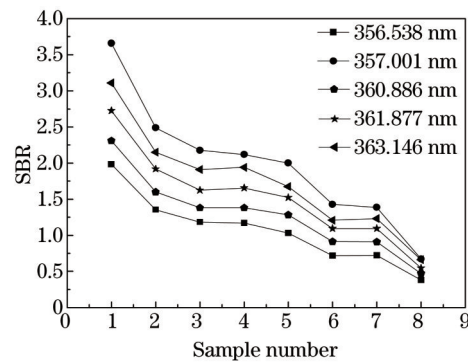


图4 Fe 谱线信背比

Fig.4 SBR of Fe spectral lines

表2 Cr、Cu和Fe 选用谱线能级跃迁情况

Table 2 Transition energy level of selected Cr, Cu and Fe spectral lines

Wavelength /nm	Transition probability /s ⁻¹	Lower level			Upper level		
		Conf	Term	J	Conf	Term	J
Cr (I) 425.435 nm	3.15×10 ⁷	3d ⁵ (⁶ S)4s	a ⁷ S	3	3d ⁵ (⁶ S)4p	z ⁷ P ⁰	4
Cr (I) 427.481 nm	3.07×10 ⁷	3d ⁵ (⁶ S)4s	a ⁷ S	3	3d ⁵ (⁶ S)4p	z ⁷ P ⁰	3
Cu (I) 324.754 nm	1.395×10 ⁸	3d ¹⁰ 4s	² S	1/2	3d ¹⁰ 4p	² P ⁰	3/2
Cu (I) 327.396 nm	1.376×10 ⁸	3d ¹⁰ 4s	² S	1/2	3d ¹⁰ 4p	² P ⁰	1/2
Fe (I) 356.538 nm	4.29×10 ⁷	3d ⁷ (⁴ F)4s	a ⁵ F	3	3d ⁷ (⁴ F)4p	z ³ G ⁰	4
Fe (I) 357.001 nm	6.03×10 ⁶	3d ⁶ 4s ²	a ³ P ²	1	3d ⁷ (⁴ P)4p	y ³ S ⁰	1
Fe (I) 360.886 nm	8.13×10 ⁷	3d ⁷ (⁴ F)4s	a ⁵ F	1	3d ⁷ (⁴ F)4p	z ⁵ G ⁰	2
Fe (I) 361.877 nm	7.22×10 ⁷	3d ⁷ (⁴ F)4s	a ⁵ F	2	3d ⁷ (⁴ F)4p	z ⁵ G ⁰	3
Fe (I) 363.146 nm	5.17×10 ⁷	3d ⁷ (⁴ F)4s	a ⁵ F	3	3d ⁷ (⁴ F)4p	z ⁵ G ⁰	4

多条谱线的能级跃迁情况如表2所示(<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>)。由图3、4可以看出,Cr元素谱线的跃迁几率远远小于Cu元素谱线的跃迁几率,而谱线强度高于Cu元素的谱线强度。Fe元素5条谱线中Fe(I) 357.001 nm谱线的信背比最大,跃迁几率最小,而跃迁几率最大的Fe(I) 360.886 nm谱线的信背比低于其他谱线,高于Fe(I) 356.538 nm。由此可知,谱线的信背比与跃迁几率无关。这与文献[10]的实验结果相同。同时可以看出,Cr(I) 425.435 nm和Cr(I) 427.481 nm,Cu(I) 324.754 nm和Cu(I) 327.396 nm两组谱线的信背比变化趋势相同。Fe(I) 360.886 nm,Fe(I) 361.877 nm和Fe(I) 363.146 nm谱线的信背比变化趋势也相同。由表2可知,Cr(I) 425.435 nm与Cr(I) 425.435 nm,Cu(I) 324.754 nm与Cu(I) 327.396 nm两组谱线的跃迁上能级和下能级的原子组态相同;Fe(I) 360.886 nm,Fe(I) 361.877 nm,Fe(I) 363.146 nm的跃迁能级的原子组态也相同。说明跃迁能级原子组态相同的谱线的激发状况及信背比变化趋势相似。同时角动量大的谱线Cr(I) 425.435 nm(4-3),Cu(I) 324.754 nm(3/2-1/2),Fe(I) 363.146 nm(4-3)的信背比高于Cr(I) 427.481 nm(3-3),Cu(I) 327.396 nm(1/2-1/2),Fe(I) 360.886 nm(2-1),Fe(I) 361.877 nm(3-2)谱线,对元素含量的变化相对敏感。

3.2 谱线内标法的定标曲线及检出限

在LIBS定量分析中常选用内标法绘制校准曲线,这种方法可以很好地抑制基体效应的影响并改善测定的准确度^[15]。由于自制土壤样品的铁元素谱线丰富且谱线强度变化不大,可以选用掺杂元素谱线附近独立不被干扰且波峰明显的Fe元素谱线作为分析线。分别绘制出Cr(I) 425.435 nm/Fe(I) 422.642 nm,Cr(I) 427.481 nm/Fe(I) 422.642 nm,Cu(I) 324.754 nm/Fe(I) 323.461 nm,Cu(I) 327.396 nm/Fe(I) 323.461 nm的谱线强度比与元素掺杂浓度的线性关系。由于在高含量条件下,谱线的校准曲线发生弯曲^[16],因此剔除高含量点(5000 mg/kg)并去掉坏点,得到的校准曲线如图5所示。校准曲线的线性拟合值达到0.9以上,说明掺杂元素谱线与分析线的强度比呈现较好的线性。Cr(I) 425.435 nm校准曲线的拟合值($R^2=0.981$)高于Cr(I) 427.481 nm的拟合值($R^2=0.977$),Cu(I) 324.754 nm的线性拟合值($R^2=0.972$)高于Cu(I) 327.396 nm的拟合值($R^2=0.939$),与图3中谱线信背比随含量变化的情况一致,说明采用激发程度较好、信背比较高的谱线得到校准曲线的线性拟合程度也相对较好,能够大大提高校准曲线的准确程度。

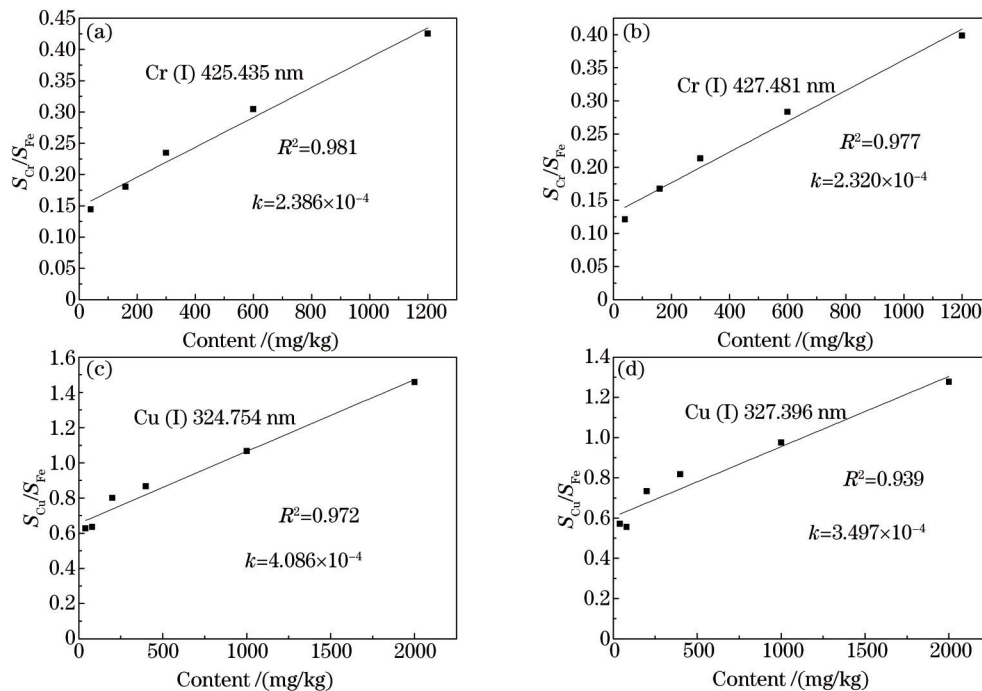


图5 Cr、Cu元素内标法校准曲线。(a) Cr (I) 425.435 nm; (b) Cr (I) 427.481 nm; (c) Cu (I) 324.754 nm; (d) Cu (I) 327.396 nm

Fig.5 Calibration curves of doped Cr and Cu with Fe lines. (a) Cr (I) 425.435 nm; (b) Cr (I) 427.481 nm;

(c) Cu (I) 324.754 nm; (d) Cu (I) 327.396 nm

根据公式 $L=3\sigma/k^{[17]}$,原子谱线附近背景光强度的相对标准偏差 σ 的3倍与拟合曲线的斜率 k 的比值为该条件下的元素检出限 L 。表3为掺杂元素特征谱线附近背景光强度的相对标准偏差情况。结合图5中各元

素校准曲线的拟合斜率可知,对于跃迁原子组态相同的谱线,角动量较大的 Cr(I) 425.435 nm(4-3), Cu(I) 324.754 nm(3/2-1/2)谱线得到的检出限相比于 Cr(I) 427.481 nm(3-3), Cu(I) 327.396 nm(1/2-1/2)谱线得到的检出限分别降低了 11%和 42%,对元素的检测更为敏感。

表3 Cr和Cu元素的相对标准偏差(RSD)

Table 3 Relative standard deviation (RSD) of Cr and Cu in samples

Spectral lines	Cr (I) 425.435 nm	Cr (I) 427.481 nm	Cu (I) 324.754 nm	Cu (I) 327.396 nm
1	2.997	3.337	0.865	2.207
2	3.700	3.055	2.535	1.920
3	2.824	1.367	2.003	2.252
4	3.093	3.111	3.111	3.467
RSD σ /%	5	3.035	1.233	2.371
	6	2.262	2.362	3.467
	7	2.687	2.124	2.118
	8	1.579	1.370	5.566
Average	2.492	2.726	1.979	2.921

4 结 论

通过对自制土壤中掺杂的 Cr、Cu 元素的常用特征谱线和 Fe 元素的谱线特性进行对比分析,研究了谱线跃迁能级的原子组态、角动量和跃迁几率等微观特性对校准曲线和检出限的影响。研究结果表明,信背比较高的谱线得到的检出限相对较低,对元素检测更为敏感,且谱线的信背比情况与谱线的跃迁几率无关;而对于相同跃迁原子组态的特征谱线,角动量大的激发情况相对较好,信背比高。同时对谱线 Cr(I) 425.435 nm, Cr(I) 427.481 nm, Cu(I) 324.754 nm, Cu(I) 327.396 nm 采用内标法作出校准曲线并计算出检出限,得到 Cr、Cu 元素的检出限均达到国家一级自然土壤检测标准;且跃迁能级原子组态相同的谱线中,角动量相对较大的谱线 Cr(I) 425.435 nm(4-3), Cu(I) 324.754 nm(3/2-1/2)的校准曲线拟合值较高,得到的检出限相比于 Cr(I) 427.481 nm(3-3), Cu(I) 327.396 nm(1/2-1/2)谱线得到的检出限分别降低了 11%和 42%,对元素的检测更为敏感。由此可知,对于跃迁能级原子组态相同的谱线,角动量相对大的谱线激发效果较好,会得到较好的信背比情况,校准曲线的线性拟合值较高,检出限也相对较低,有利于提高元素检测的灵敏度和精准度。

参 考 文 献

- 1 Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. GB 15618-1995 Environmental quality standard for soils[S]. Beijing: China Standard Press, 1995.
中华人民共和国环境保护部. GB 15618-1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- 2 Xu Qinying, Zhang Yongbin, Wang Huaisheng, *et al.*. Detection of trace impurities in uranium using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(3): 0315002.
徐钦英, 张永彬, 王怀胜, 等. 激光诱导击穿光谱技术检测铀材料中微量杂质元素[J]. 中国激光, 2015, 42(3): 0315002.
- 3 Gao Xun, Du Chuang, Li Cheng, *et al.*. Detection of heavy metal Cr in soil by the femtosecond filament induced breakdown spectroscopy [J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(9): 095203.
高 勋, 杜 闯, 李 丞, 等. 基于飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱探测土壤重金属 Cr 元素含量[J]. 物理学报, 2014, 63(9): 095203.
- 4 G Kim, J Kwak, K R Kim, *et al.*. Rapid detection of soils contaminated with heavy metals and oils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263(2): 754-760.
- 5 G S Senesi, M Dell'Aglio, R Gaudiuso, *et al.*. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium[J]. Environmental Research, 2009, 110(5): 413-420.
- 6 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.
- 7 Meng Deshuo, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, *et al.*. Quantitative measurement of Cr in soil using laser induced breakdown

- spectroscopy combined with standard addition method[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0715002.
- 孟德硕, 赵南京, 刘文清, 等. 激光诱导击穿光谱结合标准加入法定量检测土壤中Cr[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0715002.
- 8 Yu Yang, Zhao Nanjing, Wang Yin, *et al.*. Research on the characteristics of lead contained in lead slime by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0715001.
- 余 洋, 赵南京, 王 寅, 等. 含铅污泥中铅的激光诱导击穿光谱特性研究[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0715001.
- 9 M A Gondal, T Hussain, Z H Yamani, *et al.*. On-line monitoring of remediation process of chromium polluted soil using LIBS [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2-3): 1265-1271.
- 10 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. 激光诱导击穿光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.
- 11 Chen Dong, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.*. Heavy metal pollution in soil detected by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(s1): 244-247.
- 陈 东, 刘文清, 张玉钧, 等. 激光诱导等离子体光谱检测土壤的重金属污染[J]. 中国激光, 2010, 37(s1): 244-247.
- 12 S Pandhija, N K Rai, A K Pathak, *et al.*. Calibration curve with improved limit of detection for cadmium in soil: An approach to minimize the matrix effect in laser-induced breakdown spectroscopic analysis[J]. Spectroscopy Letters, 2014, 47(8): 579-589.
- 13 Zheng Peichao, Liu Hongdi, Wang Jinmei, *et al.*. Study on time evolution process of laser-induced aluminum alloy plasma [J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1015001.
- 郑培超, 刘红弟, 王金梅, 等. 激光诱导铝合金等离子体的时间演化过程研究[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1015001.
- 14 Wang Li, Xu Li, Zhou Yu, *et al.*. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Al element in AlCl₃ aqueous and mixed compound solutions[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(4): 0415003.
- 王 莉, 徐 丽, 周 彧, 等. AlCl₃水溶液和混合溶液中Al元素的双脉冲激光诱导击穿光谱[J]. 中国激光, 2014, 41(4): 0415003.
- 15 Xin Renxuan. Plasma Emission Spectrum Analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 117.
- 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 117.
- 16 Li Tingjun. Emission Spectrometric Analysis[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1983: 274-279.
- 李廷钧. 发射光谱分析[M]. 北京: 原子能出版社, 1983: 274-279.
- 17 M Sabsabi, P Cielo. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization[J]. Applied Spectroscopy, 1995, 49(4): 499-507.

栏目编辑: 吴秀娟