

# 激光诱导击穿光谱技术测定土壤和植物中养分及重金属的研究进展

杨柳, 杨海波, 张加康, 李斐\*

内蒙古农业大学草原与资源环境学院, 内蒙古自治区土壤质量与养分资源重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010011

**摘要** 主要从两方面对激光诱导击穿光谱(LIBS)技术进行综述, 一是 LIBS 定性分析方法在元素快速监测方面的优势, 以及基于 LIBS 的高空间分辨能力绘制元素相对含量分布图, 全面观察元素在植株器官不同部位的分布情况; 二是 LIBS 技术在土壤、植物中营养元素及重金属定量分析方面的进展及存在的问题。LIBS 技术对金属元素的测定敏感度要优于对非金属元素的测定敏感度。测定非金属元素时, 需要通入稀有气体来消除大气的影 响; 测定金属元素时, 则需要通过无标定 LIBS 技术和光学薄 LIBS 技术解决金属元素自吸收的影响。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱技术; 土壤; 植物; 元素

中图分类号 S-3 文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.230005

## Review on Determination of Nutrients and Heavy Metals in Soils and Plants by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Yang Liu, Yang Haibo, Zhang Jiakang, Li Fei<sup>1\*</sup>

*Inner Mongolia Key Laboratory of Soil Quality and Nutrient Resources, College of Grassland, Resources and Environment, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot, Inner Mongolia 010011, China*

**Abstract** In this paper, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is summarized from two aspects. The first is the advantages of LIBS qualitative analysis method in element rapid monitoring and drawing the relative content distribution diagram of elements based on high spatial resolution ability of LIBS to comprehensively observe the distribution of elements in different parts of plant organs. The second is the progress and existing problems of LIBS in quantitative analysis of nutrient elements and heavy metals in soil and plants. The sensitivity of this technology to the determination of metal elements is better than that of nonmetallic elements. For the determination of nonmetallic elements, inert gases are need to eliminate atmospheric effects; for the determination of metal elements, the effects of self-absorption of metal elements can be solved by uncalibrated LIBS and optical thin LIBS.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; soils; plants; elements

**OCIS codes** 140.3440; 300.6365; 300.6320

## 1 引言

土壤是植物营养供给的主要载体。土壤供给养分的多少, 会影响植物和微生物的生长及分布。同时, 地球上元素的化学运动或人类活动等也会造成重金属在土壤中大量富集, 导致土壤发生重金属污

染。无论是植物营养元素还是重金属, 都会随食物链进入植物-动物-人体这一系统, 其中营养元素对植物生长和人体健康十分重要, 而重金属在食物链系统中逐步累积, 会影响到人体健康<sup>[1]</sup>。因此, 快速测定营养元素及重金属在土壤植物中的含量对评估作物营养状况、土壤调查、农业生产、食品安全、人类

收稿日期: 2020-02-03; 修回日期: 2020-03-07; 录用日期: 2020-04-01

基金项目: 2018 年内蒙古自治区高等学校“青年科技英才支持计划”(NJYT-18-A08)

\* E-mail: feili72@163.com

健康具有重要作用。

如何快速高效地确定植物中营养元素的丰缺,及时实施养分管理,并检测土壤的重金属污染情况以及重金属在植物中的富集状况,一直是农业生产研究的重点。传统的土壤和植物样品分析,主要是对样品中的指定元素进行定量化分析。传统的定量分析方法需要对样品进行复杂的前处理(利用强酸、强碱和强氧化剂处理样品),最后测量元素的含量。这些方法不仅耗时长、危险性大,而且在测试过程中会产生大量的二次污染,对环境造成了一定危害。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是激光光谱技术的一部分,也是其发展得最活跃的一部分,该技术不仅可以对样品进行定量分析,还可以快速地对样品进行定性。LIBS技术是一种基于激光等离子体的光发射光谱技术,在实验室内利用LIBS技术对植物样品进行定量分析时,前处理过程比较简单,可以对土壤和植物样品压片或者原样进行测定。其测定的原理是利用激光束对待测样品进行激发和加热,产生等离子体,在等离子体冷却过程中,原子或离子能级跃迁产生的光谱信号被采集,生成对应的光谱曲线;对光谱曲线进行校准,光谱曲线中不同波段的光谱强度变化就表示样品中元素含量的差异<sup>[2]</sup>。此方法操作简单快捷,无二次污染,可多元素同时测定。由于不需要化学前处理,LIBS技术避免了传统化学定量分析方法繁琐的操作过程;同时,LIBS技术具有高空间分辨率,可以对土壤和植物样本进行原位定性分析,能够在不同环境中提供元素周期表中大部分元素的独特光谱特征,从而进行元素化学表征<sup>[3]</sup>。该技术已被广泛应用于环境、农业等领域<sup>[4]</sup>。

在现有的元素分析技术中,LIBS技术具有样品制备容易、多元素敏感检测、在线检测响应快、原位测量、地表测绘空间分辨率高等优点<sup>[3,5]</sup>。针对LIBS技术在元素检测方面的潜力,本文主要分为两部分进行综述,一部分是LIBS技术对土壤和植物中元素的定性分析研究,包括土壤快速溯源、土壤快速分类方法的建立和绘制植物组织中元素的空间分布图(Mapping);另一部分是目前LIBS技术在土壤、植物中营养元素及重金属定量分析方面的进展以及存在的问题。

## 2 基于 LIBS 的定性分析

LIBS技术对可以C、H、O、N非金属元素以及K、Ca、Na、Mg、Fe、Mn等金属元素进行定性分析,但由于有机物质可能达不到平衡分布<sup>[6]</sup>,因此C、

H、O、N有机元素很难被作为标志性元素进行土壤的溯源、分类及植物品种分类 Mapping 绘制等,人们通常以金属元素作为研究对象进行样品的定性分析。

### 2.1 土壤样品的定性分析

在1962年的第十届国际光谱学研讨会中,Brec报道了他们应用LIBS技术准确测定红宝石中元素的研究成果,确定了LIBS对元素分析的能力<sup>[7]</sup>。不同地区的土壤中含有的元素种类不同,且元素含量也不同,利用LIBS激光剥蚀时便会产生不同的光谱谱线及强度变化,这一特点可以作为土壤溯源及土壤分类的依据<sup>[8]</sup>。

最初利用LIBS进行元素定性分析的应用是对土壤进行分类。首先对获得的大量的土壤LIBS谱线进行简化,然后对简化后的只含有Al、Si、Fe、Ca、Mg、K、Mn、Ti的68个点的谱线进行主成分分析,结果只有两类土壤可以通过谱线被准确分类,其余样品的谱线在主成分分析图中的大量分散妨碍了土壤类型的鉴定<sup>[9]</sup>。因此,如何利用LIBS准确快速地鉴定土壤类型成为又一研究方向。Pontes等<sup>[10]</sup>提出利用LIBS数据和化学计量学方法进行土壤分类,该方法在一个涉及三种巴西土壤类型(Argissolo、Latossolo和Nitossolo)的案例研究中得到了验证。与使用全光谱SIMCA(Soft Independent Modelling of Class Analogy)的模型相比,使用线性判别分析(LDA)选择的光谱变量的子集,可以更好地对土壤类型进行分类。基于LIBS的土壤快速分类预测模型在我国部分土壤分类研究中也应用,如:余克强等<sup>[11]</sup>选取6个标准土壤样品的LIBS光谱信息,并选取其中Si、Al、Fe、Mg、Na、Ca、K的7条特征谱线,在300个样品下建立模型预测了土壤类型,得到了较好的预测结果。然而,基于LIBS的土壤分类具有不确定性,如:孟德硕等<sup>[12]</sup>以7类土壤为研究对象,选取其中的Si、Al、Fe、Mg、Ca元素作为分类指标进行主成分分析,但由于元素差异较大,不能得到较好的分类结果。Jantzi等<sup>[13]</sup>在三个相近的土壤监测点取样,对样本之间以及样本内部进行主成分分析,结果发现,抽样位置越近,主成分图上的分组就越近,误分类率就越高。此外,不同土壤之间的化学和物理性质产生的基体效应,也会影响LIBS测量的准确性,这种影响在异质性土壤中表现得更为明显<sup>[14]</sup>。因此,在进行基于LIBS的土壤分类时,地理位置特征的选取十分重要。同时,待测样品的基体组成越相似,模型的

预测结果就会越准确<sup>[13]</sup>。

根据 LIBS 对所有元素快速定性的特点对土壤进行定性分析,不仅可以根 据土壤中相对元素的组成快速地进行土壤分类,还可以进行土壤污染的快速检测。Sugito 等<sup>[15]</sup>利用 LIBS 对废水污染土壤和未受污染的土壤进行了激光剥蚀,结果发现,在污染土壤的光谱谱线中存在来自废水中的 Fe、Cu、Cr、Ca、Mn、Al 元素的谱线。基于 LIBS 技术原位分析土壤化学组成的便携式仪器在现场进行土壤元素分析时,定性分析和打印调查结果只需 20 s 即可完成,因此,原位测定的优越性也成为研究土壤污染的重点<sup>[16]</sup>。元素 Cu 和 Pb 的原位测定结果与电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定的总浓度校准曲线的相关系数分别为 0.957 和 0.977,这表明 LIBS 信号能较好地反映冶炼厂周围 Cu 和 Pb 的分布状况<sup>[17]</sup>。

基于 LIBS 的土壤溯源及分类方法是一种准确、灵敏的分辨方法,为研究土壤分类系统以及农田土地的管理和合理利用提供了理论依据。针对土壤中重金属的检测,LIBS 定性分析得到的重金属的有无及多少,都只是元素相对浓度的差异,而原位定性分析是根据重金属相对浓度的变化来追溯污染源头,在土壤重金属防治方面更加行之有效。

## 2.2 植物样品的定性分析

植物生长过程中需要营养元素,但人们对营养元素进入植物组织后发生的转移、变化知之甚少。Hu 等<sup>[18]</sup>为研究植株叶片中的元素分布及其转移转化,将叶片分为十几个小部分分别进行测试,尽管最终粗略得到了不同营养元素在叶片上的分布,但过程十分复杂。在传统的植物样品的定性测试过程中,很少有工具能够完整地得到一个植物叶片或其任意部位元素的相对浓度分布图。而 LIBS 技术可以快速识别样品成分,例如:采用 LIBS 技术测定茶叶中特定元素的光谱强度,然后结合主成分分析等分析方法,可以对茶叶品种进行分类<sup>[19-22]</sup>;采用 LIBS 技术获得不同产地脐橙的谱线,通过分析 LIBS 谱线就可以实现脐橙产地的快速鉴别<sup>[23]</sup>;采用 LIBS 技术对不同品种水稻中的 Fe、Zn 元素进行分析,结果发现 Fe 在 238.20, 259.93, 275.57, 344.06 nm 处的光谱信号最强,Zn 在 202.54, 206.20, 213.85 nm 处的光谱信号最强,基于这一结果可以用主成分分析法筛选优良品种<sup>[24]</sup>。此外,LIBS 具有较高的空间分辨率,可以直接在新鲜的植物样品上进行元素的定性分析,得到元素在植物不

同器官上的空间分布,从而绘制元素 Mapping。利用 LIBS 对样品进行元素特异性原位研究的分析方法,主要通过纳秒 LIBS 技术和飞秒 LIBS 技术进行元素测定及元素 Mapping 的绘制。

Juvé 等<sup>[25]</sup>和 Beldjilali 等<sup>[6]</sup>利用纳秒 LIBS 技术对块茎类植物马铃薯进行了元素分析,均得到了块茎外皮中 Al、Mn、Si 等元素浓度较高的结果,但在块茎内部元素的测定中则得到了不尽相同的结果;Juvé 等发现 Mg 含量在整个块茎内部是相当均匀的,而 Beldjilali 等却发现块茎内部 Mg 和 K 较多。因此,针对 Mg 元素在块茎中的分布问题还需进一步研究。根类植物胡萝卜中 Al、Mn、Si、Mg、Ca、K 元素的分布则是由外皮到中心呈梯度式下降,Mg 元素在胡萝卜中的分布与其在马铃薯中的分布相同,即:均匀地分布于整个胡萝卜中。茎秆类植物芹菜中 Al、Mn、Si、Mg、Ca、K 元素的浓度均由下至上逐渐增加。对茄子中的元素检查后发现,Al、Ca 元素的浓度从茎部到茄子末端呈下降的趋势,显示出了这些元素扩散的方向,而 Mg 和 Mn 的分布比较均匀<sup>[25]</sup>。有人采用纳秒 LIBS 和飞秒 LIBS 技术对向日葵幼苗中的 Ca 元素进行了测定,测定结果显示  $Ca^{2+}$  分布在向日葵茎的外周细胞壁内<sup>[26]</sup>。还有人采用飞秒 LIBS 技术击打干玉米和新鲜山茱萸植物的叶片,得到了叶片中 Fe 元素的 Mapping,确定了 Fe 元素主要通过木质部进行运输,但是对于 Fe 元素在细胞中的储存和转运还没有确切的结果<sup>[27]</sup>。

图 1 是利用飞秒激光剥蚀(飞秒 LA)法对精米和糙米中无机元素的分布绘制的 Mapping,证实了 Ca 和 Al 分布在水稻籽粒的外表面(且这两种元素的含量随着向籽粒内部移动而减少),而 Si 则均匀地分布在籽粒内部<sup>[28]</sup>。重金属会在植物组织中转移、富集,因此 LIBS 还被用于分析植物组织中重金属的空间分布。通过比较 X 射线和飞秒 LIBS 方法绘制的向日葵叶片和根部 Cd、Pb 元素的 Mapping 可知,两者的结果具有一致性<sup>[29]</sup>;通过比较 LIBS 和激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)得到的甜椒叶片中 Pb 元素的 Mapping 可以发现,两者得到的结论相同<sup>[30]</sup>。由此证明了 LIBS 可以准确测定 Cd 和 Pb 元素。

LIBS 具有较强的元素辨别能力,植物中的 K、Ca、Na、Mg、Al、Fe、Mn、Cd 和 Pb 等元素都可以被快速定性;同时,基于 LIBS 技术高空间分辨率的特点绘制指定元素的 Mapping,为研究植物样品中元

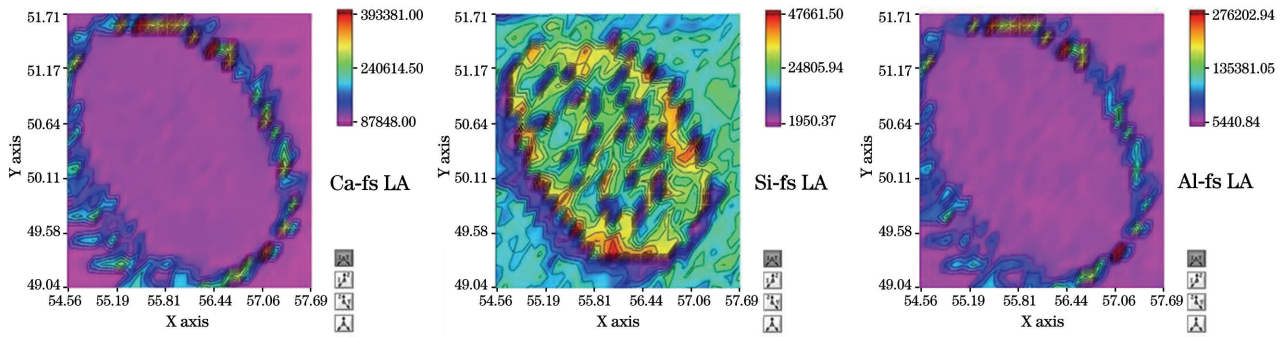


图1 水稻籽粒横截面上 Ca、Al 和 Si 的强度分布图<sup>[28]</sup>(右上角的色条表示元素的丰度从紫色增加到红色)

Fig. 1 Ca, Al, and Si intensity profiles over a cross-section of a rice grain<sup>[28]</sup>(the color bar in the upper right corner indicates that the abundance of an element increases from purple to red)

素的分布、转运提供了强有力的技术支持。对农产品中的重金属进行检测并绘制重金属的 Mapping, 可以了解植物各器官中重金属的分布及富集情况, 为土壤污染区域的植物修复、土壤修复和植物营养诊断提供帮助。

### 3 基于 LIBS 的定量分析

现阶段, 基于 LIBS 技术的定量分析在各领域都十分具有发展前景, 但是由于土壤植物组成的复杂性, LIBS 技术在土壤植物中的应用仍处于探索阶段。在 LIBS 定量过程中, 样品中元素的光谱强度代表相应元素的浓度, 因此增强待测元素的光谱强度十分重要, 但增强光谱强度的同时也不能忽略背景值的变化, 所以也需要关注待测元素的信噪比。在基于 LIBS 的非金属元素测定中, 需要采用缓冲气体(如氩气、氦气)去除大气中相同元素的影响, 增加待测元素的信噪比。将磁场与 LIBS 技术相结合, 可使重金属的光谱强度明显增强, 检测限随之减小<sup>[31-32]</sup>。改变 LIBS 内部参数或者更换外部探测器等都会增加待测元素的信噪比, 从而提高定量分析的准确性。

#### 3.1 土壤样品的定量分析

对土壤样品中的 N、P 元素进行测定时需要通入稀有气体, 以去除背景值, 因此 LIBS 测定结果与标准化学分析方法测定结果呈强线性相关。当分析具有相似基质组成的样品时, LIBS 是测定土壤中 N 和 P 等营养元素的有力工具<sup>[33-34]</sup>。

文献[33]对 K 元素质量分数为 8.74% ~ 34.56% 的土壤进行 LIBS 定量分析时, 通过选取不同的 K 特征谱线, 建立了以 Si 为内标、基体效应干扰较小的 K 元素测量模型, 该模型可以准确定量 K 元素的质量分数, 偏差为 9.26%。

文献[8]对以石墨为基底的模拟含 Ca 土壤样品进行了 Ca 元素浓度的定量测量, 在定量 Ca 元素质量分数为 5%、C 元素质量分数为 90% 的样品时发现, C 与 Ca 元素的峰值相近, 且 Ca 元素的光谱峰值高于 C 元素, 说明实验所用仪器测定金属元素的灵敏度优于测定非金属元素的灵敏度。

文献[35]制备了以 C 元素为背景的不同 Mg 浓度的土壤均质样品, 对样品进行测定后发现: 在 279.806, 280.27, 285.213 nm 处的 Mg 元素谱线, 即使在 Mg 元素质量分数非常低(<0.001%) 的情况下, 光谱信号依然非常强; 279.806 nm 和 280.27 nm 处的 Mg 元素谱线在 Mg 元素质量分数大于 0.5% 时会出现强烈的自吸收; 在定量过程中, 由于样品制样过程中 Mg 元素的分布不均匀, 故而 285.213 nm 处 Mg 元素谱线的峰值出现了偏差。针对这一情况, 文献[35]对样品的表面密度进行了归一化处理, 得到了较好结果, 如图 2 所示。这说明, 表面密度归一化方法可以有效降低不同 Mg 含量样品中 Mg 的基体效应。

在对土壤中的 Al、Fe、Mg、Ca、Na 和 K 等元素进行测定时, Guo 等<sup>[36]</sup>采用一元回归方法(校准曲线)、偏最小二乘回归(PLSR)和支持向量回归(SVR)法对 LIBS 定量结果进行处理, 结果发现, Ca、K、Mg、Na 元素的决定系数( $R^2$ )均大于 0.90, 而 Al、Cu、Mn、P 校准曲线的线性较差,  $R^2$  值在 0.90 以下。

余克强等<sup>[37]</sup>利用 Al、Fe、Mg、Ca、Na 和 K 等元素的峰值信息和峰面积分别与对应的元素浓度进行拟合, 建立了定标曲线, 其中利用 Al、Mg、Ca、Na 和 K 等元素峰面积建立的定标曲线的线性关系优于利用峰值信息建立的定标曲线; 此外, 他们利用偏最小二乘回归方法对元素浓度信息进行处理, 处理结果明

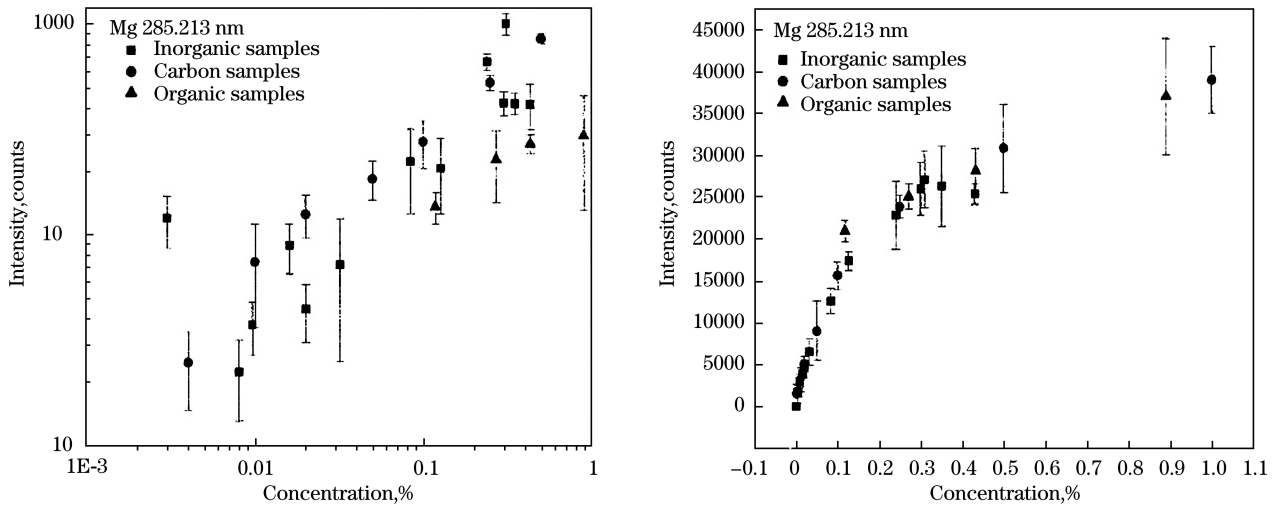


图2 LIBS测定的Mg元素未处理数据点校准图和表面密度归一化校准图<sup>[35]</sup>。(a)未处理数据校准图；(b)表面密度归一化后数据校准图

Fig. 2 Calibration plot of untreated data points and surface-density-normalized calibration plot of Mg element determined by LIBS<sup>[35]</sup>. (a) Calibration plot of untreated data points; (b) surface-density-normalized calibration plot

显著优于定标曲线的分析精度,从而得到了更准确的Al、Fe、Mg、Ca、Na和K等元素的定量结果。

在基于LIBS的土壤重金属定量分析中,Wang等<sup>[38]</sup>对160多个农业土壤样品进行了重金属(Cu、Ni、Cr和Pb)含量的多元素分析,比较了单变量和多变量LIBS数据分析方法的性能,并认为由于基体效应,多变量定量分析方法更适用于土壤中重金属含量的测定。林永增等<sup>[39]</sup>在分析土壤中的重金属元素Cu和Cr时发现,当检测到原子吸收光谱(AAS)中含有这两种元素时,LIBS的光谱谱线同时也表现出较强的光谱特征。Senesi等<sup>[40]</sup>利用LIBS技术对土壤样品和污泥样品中的Cr元素进行了测量,然后对LIBS信号进行背景归一化处理,处理结果与电感耦合等离子体(ICP)测定的金属含量存在线性关系,证明了背景归一化后的LIBS信号能够提供可靠的定量分析结果,可用于评价土壤中的重金属元素Cr。在土壤元素Ni的定量分析中,应璐娜等<sup>[41]</sup>对全谱进行归一化处理后建立了相关向量机分析模型,并发现相关向量机模型在稳定性及预测精度上更适合基于LIBS的土壤定量分析。Zaytsev等<sup>[42]</sup>通过改变烧蚀条件对重金属Pb进行激光剥蚀,然后利用多变量校准技术进行测定分析,分析结果与X射线荧光光谱分析法(XRF)的测定结果一致。此外,元素形态也影响着LIBS定量分析的结果。Eppler等<sup>[43]</sup>针对元素化学形态和组成展开了研究,他们利用LIBS法检测了土壤和沙子样品中的Pb和Ba元素,结果发现,化合物的形式

(碳酸盐、氧化物、硫酸盐、氯化物或硝酸盐)和样品成分(不同比例的土壤和沙子制成的土壤/沙子混合物)会强烈地影响光谱的发射信号,这是由不同电离势的元素组成的基质的等离子体激发条件不同造成的。基于LIBS原位定量测量重金属Pb时,污染物在土壤中的分布不均匀,而实验室数据的测定是通过均质样品进行元素分析的,两者数据的相关性不高<sup>[44]</sup>。尽管LIBS的原位测定会受元素异质分布的影响,但采用LIBS法同时测定土壤中的几种重金属时可以达到 $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 的检测限,这足以确定土壤是否受到重金属污染,并可以快速诊断土壤的重金属污染情况,及时进行治理<sup>[16]</sup>。

在基于LIBS的土壤定量分析中,金属元素的测量灵敏度要优于非金属元素<sup>[8]</sup>。在测定非金属元素N、P时需要使用稀有气体来去除背景,增加信噪比,因此,基于LIBS的定量分析主要集中在金属元素的研究上,而且LIBS在K、Ca、Mg、Cu、Cr、Pb、Ba等元素的定量分析上具有较高的准确性。基于LIBS的土壤营养元素及重金属的定量分析比较快捷,这为土壤养分的及时补充和土壤污染的及时监测提供了有效依据。

### 3.2 植物样品的定量分析

目前,基于LIBS的定量分析主要集中在植物的可食部位。相较于LIBS在土壤重金属方面的研究,LIBS在植物上的应用则受到更多限制。植物样品多种多样,其包含的元素种类(即组成)都不尽相

同,基体效应影响更加严重。因此,基于 LIBS 的植物定量分析缺少完善、统一的方法。

Trevizan 等<sup>[45]</sup>利用 LIBS 对蚕豆、小麦、菠菜、茶叶及大米中的元素进行了定量分析,结果发现,蚕豆中 K、Ca、Mg、P 元素的测定结果与电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)的测定结果一致,但是由于待测元素在试样压片中分布得不均,以及 LIBS 元素分析过程中取样的微量性,导致测定结果的变异系数较大。针对这一情况,Gornushkin 等<sup>[35]</sup>提出了对样品进行表面密度归一化处理的方法,这种方法可以较好地解决由样品均质性引起的误差。Pouzar 等<sup>[46]</sup>对原子吸收光谱(AAS)和 ICP-OES 等方法测定的小麦、菠菜中 K、Ca、Mg、P 元素的结果与 LIBS 的测量结果进行了比较,比较后发现,测定元素中 K、P 的测量值与真实值一致,而 Ca、Mg 测量值与真实值相差较大。这主要是由基体效应引起的,因为实验中的植物组织样品与 LIBS 数据库中的标准样品之间存在较大的基体差异。Baskali-Bouregaa 等<sup>[20]</sup>测定了茶叶中营养元素 K 的含量,测量结果与电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)测定结果完全吻合。对 ICP、LIBS 的测定结果进行分析后可以确定糙米中的 Ca 元素主要集中在籽粒的外表面<sup>[28]</sup>。

Beldjilali 等<sup>[6]</sup>发现,LIBS 测得的马铃薯皮肉中 Al、Mn 等元素的含量与采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)、ICP-MS 和 AAS 技术得到的真实值有较好的一致性。Jeon 等<sup>[28]</sup>利用 ICP、LIBS 对大米中的元素进行了测定,测定后发现,LIBS 测得 Al、Cu、Fe、Mn 等元素主要集中于大米表皮,与 ICP 方法的测定结果一致,证明了 LIBS 在营养元素测定方面的准确性。Ranulfi 等<sup>[47]</sup>针对健康大豆和患病大豆叶片进行了 LIBS 分析,结果发现,K、Ca、Mg 元素的测定结果与 AAS 测定结果一致,并且测得健康大豆和患病大豆叶片中 K、Ca、Mg 含量存在显著差异,这为基于 LIBS 的植株患病研究提供了可能。就重金属来说,农产品中残留的 Cr、Cd、Pb 等重金属对人体损伤较大,而且随着时间延长,还会导致神经性疾病。有人利用 LIBS 和 ICP 在精米中检测到了更高含量的重金属 Cd 和 Pb<sup>[28]</sup>。Peng 等<sup>[48]</sup>通过参数优化及背景归一化、面积归一化等多种预处理方法进一步提高了 LIBS 的分析性能,增加了 LIBS 方法对 Cr 元素的检测能力。Baskali-Bouregaa 等<sup>[20]</sup>采用 LIBS 测定了茶叶中的超微量重金属 Cr,测定结果与 ICP-MS 测定结果完全吻

合,确定了 LIBS 在重金属元素测定上的灵敏性。

研究人员在 LIBS 定量过程中发现,马铃薯中 Na 元素的 LIBS 光谱信号在 588.99 nm 和 589.59 nm Na 原子谱线处有自吸收现象(元素的较低跃迁能级等于或接近基态的发射线)<sup>[67]</sup>,这一现象会影响谱线强度,从而会影响定量结果。针对金属元素的自吸收现象,许多基于 LIBS 自吸收效应的修正方法被提出。Praher 等<sup>[49]</sup>为了提高测量精度,利用无标定激光诱导击穿光谱技术(CF-LIBS)对基于 LIBS 测定的元素的自吸收效应进行了修正。张雷等<sup>[50]</sup>提出了光学薄激光诱导击穿光谱(OT-LIBS)技术,他们通过参数调整(根据等离子体光谱中元素双线强度比与标准样品中 Al 元素浓度的理论值设置曝光延时)直接获得了无自吸收的元素发射谱线。Ghoreyshi 等<sup>[51]</sup>提出了内部参考标准方法以及以峰值强度为基础的自吸收校正方法,这两种方法都得到了较好的结果。

采用其他已完善技术测得的植物样品中元素的定量结果对 LIBS 结果进行验证,验证结果表明 LIBS 可以准确地测定植物样品中的营养元素 K、Ca、Mg、P、Fe、Mn、Na 以及重金属 Cd、Cr、Pb。但针对元素的基体效应、自吸收现象,尽管已有解决方法,但在现有的仪器设备上是难以普及的。因此,基体效应以及元素的自吸收仍然是 LIBS 植物样本定量分析中首先需要解决的问题。

## 4 结束语

LIBS 是一种新型的检测方法,相比传统的元素测定方法,其对土壤和植物中元素的快速测定代表了现代元素测定技术的进步。基于 LIBS 的定性分析,为土壤快速溯源及分类的研究提供了新方向,为研究植物中元素的移动、转化提供了可行性;基于 LIBS 的定量分析,作为一种工具或者方法,使土壤植物中元素的定量分析变得更简单,其优越性是传统化学分析方法难以企及的。

基于 LIBS 的定性分析和定量分析对金属元素的测定敏感度都要优于对非金属元素的测定敏感度。在元素定量过程中,受基体效应的影响,数据误差较大,因此需要进一步提高样品的粉碎度,以减小误差,同时应对实验数据处理方法进行筛选,使实验结果更具研究价值。在测定非金属元素 C、H、O、N 时,需要通入稀有气体来消除背景值,增大信噪比;同时,非金属元素的形态、组成以及由其构成的有机物的种类、密度在土壤与植物中可能达不到平衡分

布,因此在元素的定性、定量上更多的研究集中在金属元素上。LIBS 技术可以对 K、Ca、Na、Mg、Al、Fe、Mn 等金属元素以及 Cu、Cr、Pb、Cd 等重金属元素进行准确快速的测定,这对于土壤污染治理、植物营养、食品安全检测等具有十分重要的意义。

利用 LIBS 研究土壤和植物中的元素,对于农业发展、环境安全、食品安全来说是十分必要的。基于元素的特定光谱信息,LIBS 定性分析可以区分样本的谱线差异,结合 LIBS 数据库可以对土壤植物样本进行分类,确定植物样本的来源、种类以及建立基于 LIBS 的土壤快速分类方法。基于高空间分辨率,LIBS 可以研究植物中营养成分和重金属的 Mapping 分布,以及植物与土壤之间的相互作用。LIBS 的定量分析数据与其他已完善技术测定的数据具有较高的一致性,因此 LIBS 在土壤与植物中元素的测定上具有一定的发展前景。但 LIBS 在样本测定中的基体效应、金属元素的自吸收现象仍然是待解决问题,同时其植物标准物质的缺少也对 LIBS 的普及造成了不利影响。

尽管 LIBS 技术是一种新型的光谱技术,但其仍存在待解决的问题,但其凭借几乎可以测定元素周期表中所有元素的优越性成为近年来科学研究的主要对象。快速准确的 LIBS 定性、定量分析,为土壤和植物中营养元素的快速监测及诊断提供了依据;同时,LIBS 在遥感仪器上的远程应用以及原位测定方法的提出为元素的实时测定提供了有利条件。LIBS 技术的涵盖性、准确性、灵敏度等使其在植物营养元素的原位分析方面具有广阔的应用前景,其快速便捷的测定,十分有利于土壤养分的快速供给、土壤污染的及时防治以及植物生长养分的实时监测,对土壤和植物的营养管理具有重要作用。

### 参 考 文 献

[1] Lodge J P, Jr. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects[J]. Atmospheric Environment Part A: General Topics, 1991, 25(8): 1733.

[2] Villas-Boas P R, Franco M A, Martin-Neto L, et al. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for soil analysis, part I: review of fundamentals and chemical and physical properties[J]. European Journal of Soil Science, 2020, 71(5): 789-804.

[3] Miziolek A W, Palleschi V, Schechter I. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [M].

Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

- [4] Winefordner J D, Gornushkin I B, Correll T L, et al. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectroscopy, LIBS, a future super star [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19(9): 1061-1083.
- [5] Brech F, Cross L. Optical microemission stimulated by a ruby laser [J]. Applied Spectroscopy, 1962, 16(2): 59-64.
- [6] Beldjilali S, Borivent D, Mercadier L, et al. Evaluation of minor element concentrations in potatoes using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010, 65(8): 727-733.
- [7] Cremers D A, Radziemski L J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy [M]. 2th ed. New Jersey: John Wiley & Sons Ltd., 2013.
- [8] Lin Z X, Li J, Liu L M, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of soil elements [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2009, 21(6): 817-820.
- 林兆祥, 李捷, 刘林美, 等. 利用激光诱导击穿光谱分析土壤成分 [J]. 强激光与粒子束, 2009, 21(6): 817-820.
- [9] Bousquet B, Sirven J B, Canioni L. Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(12): 1582-1589.
- [10] Pontes M J C, Cortez J, Galvão R K H, et al. Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 642(1/2): 12-18.
- [11] Yu K Q, He Y, Liu F. Discriminant analysis of soil type by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(12): 1-7.
- 余克强, 何勇, 刘飞. 基于激光诱导击穿光谱的土壤类型判别分析 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(12): 1-7.
- [12] Meng D S, Zhao N J, Ma M J, et al. Rapid soil classification with laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(1): 241-246.
- 孟德硕, 赵南京, 马明俊, 等. 基于激光诱导剥蚀光谱技术的土壤快速分类方法研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(1): 241-246.
- [13] Jantzi S C, Almirall J R. Characterization and

- forensic analysis of soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400(10): 3341-3351.
- [14] Sun C, Tian Y, Gao L, et al. Machine learning allows calibration models to predict trace element concentration in soils with generalized LIBS spectra [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 11363.
- [15] Sugito H, Khumaeni A, Binu Q M. Detection of heavy metal containment of soil pollution due to waste of paper industry using Nd : YAG laser induced breakdown spectroscopy [C] // *The 4th International Conference on Applied Physics and Materials Application*, Sep. 18-20, 2019, North Sumatera Province, Indonesia. [S.l.:s.n.], 2019: 1428.
- [16] Owsik J, Janucki J, Jach K, et al. LIBS system for elemental analysis of soil samples[J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5710: 138-148.
- [17] Gu Y H, Zhao N J, Ma M J, et al. Mapping analysis of heavy metal elements in polluted soils using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(3): 982-989.  
谷艳红, 赵南京, 马明俊, 等. LIBS 技术在污染土壤重金属含量分布测量中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(3): 982-989.
- [18] Hu Y, Fricke W, Schmidhalter U. Salinity and the growth of non-halophytic grass leaves: the role of mineral nutrient distribution [J]. *Functional Plant Biology*, 2005, 32(11): 973-985.
- [19] Gondal M A, Habibullah Y B, Baig U, et al. Direct spectral analysis of tea samples using 266 nm UV pulsed laser-induced breakdown spectroscopy and cross validation of LIBS results with ICP-MS [J]. *Talanta*, 2016, 152: 341-352.
- [20] Baskali-Bouregaa N, Milliand M L, Mauffrey S, et al. Tea geographical origin explained by LIBS elemental profile combined to isotopic information [J]. *Talanta*, 2020, 211: 120674.
- [21] Rao G F, Huang L, He X W, et al. Comparison of tea variety discriminating models based on laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(2): 023002.  
饶刚福, 黄林, 何秀文, 等. 基于激光诱导击穿光谱的茶叶品种识别模型对比[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(2): 023002.
- [22] Xu X J, Wang X S, Li A Z, et al. Fast classification of tea varieties based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(3): 0311003.  
徐向君, 王宪双, 李昂泽, 等. 基于激光诱导击穿光谱的茶叶品种快速分类[J]. *中国激光*, 2019, 46(3): 0311003.
- [23] Rao G F, Huang L, Liu M H, et al. Origin identification of navel orange based on laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(9): 093003.  
饶刚福, 黄林, 刘木华, 等. 基于激光诱导击穿光谱的脐橙产地鉴别[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(9): 093003.
- [24] Atta B M, Saleem M, Haq S, et al. Determination of zinc and iron in wheat using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser Physics Letters*, 2018, 15(12): 125603.
- [25] Juvé V, Portelli R, Boueri M, et al. Space-resolved analysis of trace elements in fresh vegetables using ultraviolet nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(10): 1047-1053.
- [26] Assion A, Wollenhaupt M, Haag L, et al. Femtosecond laser-induced-breakdown spectrometry for  $\text{Ca}^{2+}$  analysis of biological samples with high spatial resolution[J]. *Applied Physics B*, 2003, 77(4): 391-397.
- [27] Samek O, Lambert J, Hergenröder R, et al. Femtosecond laser spectrochemical analysis of plant samples[J]. *Laser Physics Letters*, 2006, 3(1): 21-25.
- [28] Jeon J S, Choi S H, Lee J Y, et al. Revealing the spatial distribution of inorganic elements in rice grains [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2014, 35(11): 3289-3293.
- [29] Kaiser J, Samek O, Reale L, et al. Monitoring of the heavy-metal hyperaccumulation in vegetal tissues by X-ray radiography and by femto-second laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Microscopy Research and Technique*, 2007, 70(2): 147-153.
- [30] Galiová M, Kaiser J, Novotný K, et al. Utilization of laser-assisted analytical methods for monitoring of lead and nutrition elements distribution in fresh and dried *Capsicum annuum* L. leaves [J]. *Microscopy Research and Technique*, 2011, 74(9): 845-852.
- [31] Akhtar M, Jabbar A, Mehmood S, et al. Magnetic field enhanced detection of heavy metals in soil using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 148: 143-151.



- [32] Akhtar M, Jabbar A, Ahmed N, et al. Analysis of lead and copper in soil samples by laser-induced breakdown spectroscopy under external magnetic field [J]. *Applied Physics B*, 2019, 125(6): 1-11.
- [33] Dong D M, Zheng W G, Zhao C J, et al. Determination of potassium in farmland soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(3): 785-789.  
董大明, 郑文刚, 赵春江, 等. 农田土壤中钾元素含量的激光诱导击穿光谱测量方法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(3): 785-789.
- [34] Lu C P, Wang L S, Hu H Y, et al. Analysis of total nitrogen and total phosphorus in soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, 11(5): 053004.
- [35] Gornushkin S, Gornushkin I B, Anzano J M, et al. Effective normalization technique for correction of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy detection of magnesium in powdered samples[J]. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(4): 433-436.
- [36] Guo G M, Niu G H, Shi Q, et al. Multi-element quantitative analysis of soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with univariate and multivariate regression methods [J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(23): 3006-3013.
- [37] Yu K Q, Zhao Y R, Liu F, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for simultaneous quantitative analysis of multi-elements in soil [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(9): 2879-2884.  
余克强, 赵艳茹, 刘飞, 等. 应用激光诱导击穿光谱对土壤中多元素同时定量分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(9): 2879-2884.
- [38] Wang T, He M J, Shen T T, et al. Multi-element analysis of heavy metal content in soils using laser-induced breakdown spectroscopy: a case study in Eastern China [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 149: 300-312.
- [39] Lin Y Z, Yao M Y, Chen T B, et al. Detection of Cu and Cr in the soil of navel orange plantation in Gannan by LIBS [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(5): 053002.  
林永增, 姚明印, 陈添兵, 等. 激光诱导击穿光谱检测赣南脐橙种植土壤的 Cu 和 Cr[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(5): 053002.
- [40] Senesi G S, Dell'Aglio M, Gaudiuso R, et al. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium [J]. *Environmental Research*, 2009, 109(4): 413-420.
- [41] Ying L N, Zhou W D. Comparative analysis of multiple chemometrics methods in application of laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of soil elements [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(12): 1214002.  
应璐娜, 周卫东. 对比分析多种化学计量学方法在激光诱导击穿光谱土壤元素定量分析中的应用[J]. *光学学报*, 2018, 38(12): 1214002.
- [42] Zaytsev S M, Krylov I N, Popov A M, et al. Accuracy enhancement of a multivariate calibration for lead determination in soils by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 140: 65-72.
- [43] Eppler A S, Cremers D A, Hickmott D D, et al. Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50(9): 1175-1181.
- [44] Theriault G A. Application of LIBS to *in-situ* assessment of metal-contaminated soils[J]. *Proceedings of SPIE*, 1999, 3535(4): 141-145.
- [45] Trevizan L C, Santos D, Jr, Samad R E, et al. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(5): 369-377.
- [46] Pouzar M, Černohorský T, Průšová M, et al. LIBS analysis of crop plants [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(7): 953-957.
- [47] Ranulfi A C, Senesi G S, Caetano J B, et al. Nutritional characterization of healthy and *Aphelenchoides besseyi* infected soybean leaves by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Microchemical Journal*, 2018, 141: 118-126.
- [48] Peng J Y, Liu F, Shen T T, et al. Comparative study of the detection of chromium content in rice leaves by 532 nm and 1064 nm laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Sensors*, 2018, 18(2): 621.
- [49] Praher B, Palleschi V, Viskup R, et al. Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy of oxide materials[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(8): 671-679.
- [50] Zhang L, Sun Y, Hou J J, et al. Investigation and performance evaluation of optically thin laser-induced breakdown spectroscopy without self-absorption[J].

SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica, 2017, 47(12): 124201.

张雷, 孙颖, 侯佳佳, 等. 无自吸收效应的光学薄激光诱导击穿光谱研究与性能评估[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47(12): 124201.

[51] Ghoreyshi S E, Shirvani-Mahdavi H, Shoursheini S Z. A distinct approach to laser plasma spectroscopy through internal reference standard method with peak intensity-based self-absorption correction[J]. Applied Physics B, 2019, 125(7): 1-11.