基于背景扣除法消除土壤基底中 AI 元素干扰的 LIBS 实验研究

李红莲^{1,2*}, 王红宝^{1,2}, 康沙沙^{1,2}, 方立德^{1,2}, 李小亭^{1,2}

(1. 河北大学 质量技术监督学院,河北 保定 071000;2. 计量仪器与系统国家地方联合工程研究中心,河北 保定 071000)

摘 要:土壤中重金属的污染严重影响了农业和食品安全,因此,对重金属污染的高效、准确的检测是 目前亟需解决的问题。采用激光诱导击穿光谱技术 (Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) 对土 壤中 Ni 元素进行定量分析时发现,土壤中波长为 373.68 nm 的 Ni 元素的特征峰会受到 Al 元素在 373.39 nm 处谱线的影响,因此,将纯铝基底土壤光谱与压片土壤光谱进行了对比测量。提出了以纯 Al 作为基底,采用纯 Al 基底谱线扣除土壤背景中 Al 元素谱线的方法,来消除土壤背景中 Al 元素对 Ni 元素干扰,该方法被称为背景扣除法。实验确定了两种土壤样品的最佳延迟时间均为 1.0 μs,透镜 到样品的距离 (Lens to sample distance, LTSD) 分别为 97 mm 和 96 mm。采用内标法对两种土壤样品 中的 Ni 进行了定量分析,得到纯 Al 基底土壤样品中 Ni 元素的定标曲线拟合效果较好,相关系数 R² 为 0.997,最大标准偏差 (Relative standard deviation, RSD) 为 4.34%,采用基底背景扣除法后的纯铝 基底土壤样品中 Ni 元素检测的相对误差降低到 4%。实验结果表明:采用 LIBS 技术对土壤中重金属 元素含量测量时,在元素特征谱线有限的情况下,为避免谱线干扰,提高检测精度,采用背景扣除的方 法能够有效消除元素间的谱线的干扰。

关键词:激光诱导击穿光谱技术; 谱线干扰; 背景扣除法; 定量分析 中图分类号:O657.38 文献标志码:A DOI: 10.3788/IRLA20200136

LIBS experimental study of eliminating the interference of Al element in soil base based on background subtraction method

Li Honglian^{1,2*}, Wang Hongbao^{1,2}, Kang Shasha^{1,2}, Fang Lide^{1,2}, Li Xiaoting^{1,2}

College of Quality and Technology Supervising, Hebei University, Baoding 071000, China;
 National and Local Joint Engineering Center of Measuring Instruments and Metrology Systems, Baoding 071000, China)

Abstract: The pollution of heavy metals in the soil has seriously affected agriculture and food safety. Therefore, efficient and accurate detection of heavy metal pollution is a problem that needs to be solved urgently. When using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) to quantitatively analyze the Ni element in the soil, it was found that the characteristic peak of the Ni element with a wavelength of 373.68 nm in the soil would be affected by the spectral line of the Al element at 373.39 nm. Therefore, the spectra of pure aluminum-based soil and tableted soil were compared and measured. A method of using pure aluminum as the substrate and subtracting the spectral line of the Al element in the soil background to eliminate the interference of the Al element in the soil background to the Ni element was proposed. This method was called the background subtraction method. The experiment determined that the optimal delay time for both soil samples was 1.0 μ s, and the lens-to-sample distance (LTSD) was 97 mm and 96 mm, respectively. The internal standard method was used to quantitatively

收稿日期:2020-08-21; 修订日期:2020-10-25

基金项目:河北省自然科学基金重点项目 (E2017201142);河北省博士后科研项目 (B2016003008);河北省自然科学青年基金 (D2012201115)

第1期

analyze Ni in the two soil samples. The calibration curve fitting effect of the Ni element in the pure aluminumbased soil samples was good, the correlation coefficient R^2 was 0.997, and the maximum standard deviation (RSD) was 4.34%. The relative error of the Ni element in the soil sample after the base background subtraction method was reduced to 4%. The experimental results show that: when using LIBS technology to measure the content of heavy metal elements in the soil, under the condition that the characteristic line of the element is limited, in order to avoid the interference of the line and improve the detection accuracy, the background subtraction method can effectively eliminate the line between the elements Interference.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; spectral line interference; background subtraction; quantitative analysis

0 引 言

土壤是生物圈的重要组成部分,也是人类赖以生 存的物质基础和自然资源。高效、准确地检测土壤中 的重金属元素是现代精准检测技术的基本要求。土 壤的重金属元素 Ni 被植物吸收, 人类通过进食被污 染的植物,过量的 Ni 元素被囤积在人体中,对人体的 健康造成了严重影响。一些地区 Ni 元素含量都超过 了国家土壤质量一级标准^[1]。LIBS 技术经过多年的 发展,已被广泛应用于水污染和土壤污染、植物样品 检测、环境监测和燃烧等领域[2]。与目前常见的重金 属检测手段相比, LIBS 技术的突出优点在于分析时 间短、所需样品量少、样品预处理较为简便、可避免 二次污染、能同时对多种元素进行分析[3]。由于土壤 中元素种类较多,采用 LIBS 技术对土壤中重金属元 素进行测量时,土壤中的基底元素与待测元素谱线重 叠会影响谱线强度分布、定量分析的精度。为了避免 谱线重叠的干扰,常选取无元素干扰的谱线作为特 征谱线。为了减小谱线重叠对测量精度的影响,郑培 超^[4]在采用再加热双脉冲 LIBS 技术对黄连中 Cu、 Pb元素定量分析时选取了元素的特征谱线为 Cu I: 324.46 nm、Pb I: 405.78 nm。丁字^[5] 在采用内标法对 钢铁中硫和磷进行定量分析时,选取了元素的特征谱 线 S II: 233.2 nm, Pb I: 253.5 nm。J. Yongcheng^[6] 等在采 用 LIBS 与非线性多元回归相结合方法用于土壤中的 镁 (Mg) 含量分析时, 选取的特征谱线 Mg I: 383.8 nm。

而对于土壤中一些元素来说,诱导出的等离子体 发射出的光谱信息是有限的,对应的元素的特征谱线 也是有限的。Yao^[7]在研究脉冲能量对飞秒成丝辅助 诱导土壤中重金属元素等离子体参数的空间和时间 分辨演化过程中,选取的 Pb 元素的特征谱线为 Pb I: 405.78 nm。谱线强度较好,但谱线 Pb I: 405.78 nm 右 侧存在其他元素谱线重叠的现象,这将对等离子体特 性的分析产生一定的影响。郑培超^[8]在检测润滑油 中金属元素时,以纯 Al 作为基底,对纯 Al 基底中未 含的 Mg、Cr 等金属元素进行了定量分析,避免基底 元素对待测元素的干扰。

综上所述,所引参考文献研究团队在采用 LIBS 技术对土壤中重金属检测时一般选择谱线强度较大 同时无其他元素谱线干扰的谱线作为元素特征谱线, 对谱线干扰进行消除的方法却鲜有报道,因此文中提 出了一种背景扣除法对土壤中其他元素谱线的干扰 进行消除。实验以纯 Al 作为基底,采用纯 Al 基底谱 线扣除土壤背景中 Al 元素的谱线,进而消除土壤背 景中 Al 元素对 Ni 元素干扰。以纯 Al 基底土壤样品 和压片土壤样品为研究对象,对样品中的 Ni 元素的 光谱进行了对比测量研究。实验结果表明该方法能 够有效提高实验结果的测量精度。

1 实验装置

实验采用输出波长为 532 nm 的 Nd:YAG (镭 宝, Vitle 200)脉冲激光器作为激发光源,单脉冲能量 为 32 mJ,脉冲宽度为 8 ns,脉冲重复频率为 6 Hz。在 实验室大气环境下,激光光束经焦距为 100 mm 的透 镜会聚后作用在样品表面,产生的激光诱导等离子体 发射出的光谱信息直接耦合至光纤,并传输至光谱仪 实现光谱的分光与探测,光谱仪采用美国,海洋光学 MAX2500+,可测量的波长范围为 200~960 nm,分辨 率为 0.1 nm。样品置于旋转的工作平台上。实验系 统原理图如图 1 所示。实验所用材料取自河北大学 校园,经自然风干、研磨、过筛后,分别在样品中加入 光谱纯试剂 Ni 粉。配置成 Ni 标称含量分别为 0.02%、 0.05%、0.2%、0.35%、0.65%、0.85%、1.15%的标准系列,并将每种浓度的土壤样品各分为两等份。一类样品中加入适量饱和蔗糖溶液作为粘合剂,混合后用769YP-15A型粉末压片机压制成直径为15mm、厚度为5mm的原片状样品。同时将制好的土壤样品放入GZX-9070MBW型数显鼓风干燥箱中80℃下烘干备用。另外一份土壤样品采取与压片土壤样品等量的土壤加入去离子水制成泥浆,均匀的涂在5cm×5cm的铝板(99.9%),自然风干。



Fig.1 Schematic diagram of experimental system

2 实验条件的优化

2.1 延迟时间对不同土壤样品光谱信号的影响

设置不同的延迟时间,对 Ni I: 373.68 nm 进行测 量。在激光能量 32 mJ 时,每个延迟时间下,测量了 5 组实验数据,并且每组采集 10 次激光击打的光谱信 息,最终每个延迟时间下特征元素的谱线强度为 50次实验数据的平均值。图 2 为两种土壤样品中 Ni I: 373.68 nm 信噪比随延迟时间的变化关系。由于连 续背景光谱与特征光谱存在时间差,在发生光学击穿 时连续光谱的强度会随着延迟时间呈现一个先增加 后逐渐减弱的趋势。而特征光谱在连续背景光谱之 后随着延迟时间的增加呈现先增加后减小的变化趋 势,所以可以通过时间分辨的方法来减小连续背景光 谱对特征光谱的影响,找到一个最佳的延迟时间,使得 特征谱线的信噪比 (Signal noise ratio, SNR) 达到最大 值^[9-10]。如图 2 所示两种土壤样品中 Ni I: 373.68 nm 信噪比在 0~1.5 µs 呈现先增加后减小的变化趋势, 当 延迟时间 t_d=1.0 μs 时, 两种土壤中的 Ni I: 373.68 nm 的信噪比均为最大,所以延迟时间设置为1.0 us 最 合适。



- 图 2 两种土壤样品中 Ni 元素光谱信号信噪比随延迟时间的变化 关系
- Fig.2 Variation of signal-to-noise ratio of Ni spectral signals with delay time in two soil samples

2.2 LTSD 对不同土壤样品光谱信号的影响

LIBS 实验中,由于 LIBS 光谱信号强度受到激光 烧蚀面积的影响,烧蚀面积越大,样品被剥离和激发 的原子数量多,电子密度大,那么信号强度也就越大, 但随着光斑面积的增大,激光的能量密度在逐渐减 小,击穿能力也随之减小。因此实验需要寻找最佳的透 镜到样品的距离 (Lens to sample distance, LTSD)^[11-13]。 文中实验采用的透镜焦距为 100 mm,如图 3 所示在 透镜到样品的距离为 92~100 nm 时,两种土壤样品中 Ni I: 373.68 nm 的光谱信噪比 SNR 呈现先增加后减 小的变化趋势。由图所示压片土壤样品中 Ni 信噪比 SNR 最大值在 LTSD=96 mm 时,纯 Al 基底土壤样品 中 Ni 的信噪比最大值在 LTSD=97 mm 时。由于两种 土壤样品紧实程度不同,因此两种不同土壤样品最佳 LTSD 不同。



图 3 两种土壤样品中 Ni 元素光谱信号信噪比随 LTSD 的变化关系 Fig.3 Variation of signal-to-noise ratio of Ni element spectral signals with LTSD in two soil samples

3 纯 AI 基底与压片土壤样品谱线的对比分析

如图 4 所示,以 Ni 含量均为 0.05% 的纯 Al 基底 的土壤样品和压片土壤样品在波长为 370~400 nm 范 围的光谱图。由光谱图可以看出,在波长为 373.68 nm 的 Ni 元素的特征峰,会受到 373.39 nm 处的 Al 元素 的特征峰的影响。因此对 Ni 进行定量分析时,应消 除土壤中的 Al 元素 对特征峰的影响。在波长为 390~400 nm 范围内,两种土壤在这个波段内 Fe 元素 的特征峰的峰值较高,因此不能作为 Ni 元素的内标 曲线。且在 396.79 nm 处 Fe 元素的原子谱线受谱线 Al I: 396.11 nm 谱线重叠的影响,峰值强度则会偏高。



图 4 纯 Al 基底土壤和压片土壤在 370~400 nm 的谱线图



如图 5 所示为纯 Al 基底和以纯 Al 为基底的土 壤样品的光谱图。在纯 Al 的谱图中可以看出谱线在 Al I: 373.39 nm 处的特征峰, 左右均无其他谱线影响,







所以可以用来扣除土壤中 Al 元素对 Ni 元素的谱线的影响。

如图 6 所示蓝色谱线为纯 Al 基底土壤扣除 Al 元素基底背景后的元素谱线,黑色谱线为纯 Al 基 底土壤样品的元素谱线。由图 5 可以清晰地看出:扣 除 Al 元素的基底背景后,消除了土壤中 Al I: 373.39 nm 的谱线对待测元素 Ni I: 373.68 nm 的特征谱线的干 扰,因此可以用于进行定量分析。





4 含铅、镍土壤的定量实验结果分析

4.1 定标曲线的建立

经过上述基础实验研究,优化后的实验条件为:激 光能量为 32 mJ, 延迟时间为 1.0 µs, LTSD 取 96 mm 对压片土壤样品进行定量分析。在 LTSD 为 97 nm 时对纯 Al 基底的土壤样品进行定量分析。每个样品 取5个不同的位置,每个位置采集10个过普信号,每 个光谱信号为10次连续击打采集的激发信号的平均 值。对含不同浓度 Ni 元素土壤标样 (0.02%、0.05%、 0.35%、0.65%和1.15%)的LIBS谱线进行采集。采 用谱线强度比分别建立 Ni I: 373.68 nm 的定标曲线, Fe I: 309.27 nm作为内标线, Fe I: 309.27 nm 由于不是 共振线,避免了自吸收产生的影响,确保了谱线信号 强度的稳定性;同时该谱线的上下能级差与 Ni I: 373.68 nm 的上下能级差接近,从而尽可能保证它们 有相近的激发状态[14-15]。实验中笔者所在课题组分 别测量了两种不同土壤样品中 Ni I: 373.68 nm 的谱线 强度,然后以 Fe I: 309.27 nm作为内标线建立基于内

标法的 Ni 元素标准曲线。如图 7 所示为两种土壤样 品中 Ni 的内标法建立的定标曲线。压片土壤样品中 Ni 的定标曲线的相关系数 R² 为 0.992, 纯 Al 基底土 壤样品中 Ni 的定标曲线的相关系数 R² 为 0.997。计 算 两种土壤样品谱线最大相对标准偏差 (RSD) 纯 Al 基底土壤样品为 4.34%, 压片土壤样品为 3.47%。 纯 Al 基底定标曲线中相关系数相对较高, 但实验的 稳定性较差, 与土壤样品的松软程度有关, 压片土壤 较为紧实, 纯 Al 基底土壤样品紧实度较差一些, 因此 稳定性较差。







4.2 定标曲线测试结果

在最佳实验条件下对两种土壤样品中不同含量的样品(0.2%、0.85%)进行定量分析(表 1),每个样品同样采集50个光谱叠加求平均。选择NiI:373.68 nm 作为分析线。结果表明,采用内标法对两种样品进行定量分析时,得到压片土壤样品Ni元素最大相对误差差为6.1%,纯AI基底土壤样品Ni元素最大相对误差为4%。

表1 内标法对两种土壤样品进行定量分析的对比结果

```
Tab.1 Comparison results of internal standard method
for quantitative analysis of two soil samples
```

Ni	Standard concentration	Experimental fitted value	Relative error
Soil tablet	0.20%	0.210%	5.0%
	0.85%	0.902%	6.1%
	0.20%	0.192%	4.0%
Al substrate	0.85%	0.880%	3.5%

5 结束语

采用背景扣除的方法,在最佳实验条件下以内标 法对两种土壤样品中的 Ni 进行了定量分析。实验结 果表明, 以纯 Al 基底的 Ni 定标曲线的线性相关系数 R^2 为 0.997, 相关性较高。但纯 Al 基底的土壤样品谱 线得到的最大标准偏差(RSD)为4.34%,比压片土壤 谱线的稳定性差,这与土壤样品的紧实度有关。对两 种土壤样品中 Ni 元素的数学模型进行了实验验证。 压片土壤的 Ni 元素最大相对误差为 6.1%、纯 Al 基 底的 Ni 元素最大相对误差为 4%。在近期报道中, 郑 培超^[8] 采用纯 Al 基底作为辅助, 检测润滑油中 Ni 元 素,结果显示 Ni 元素的平均相对误差为 13.66%。文 中实验采用基底背景扣除法后的纯 Al 基底土壤样品 中 Ni 元素检测的相对误差降低到 4%, 提高了检测精 度。在对土壤样品中的元素进行定量分析过程中,元 素间的干扰普遍存在。在元素特征谱线有限的情况 下,为避免谱线干扰,提高检测精度,采用背景扣除的 方法能够有效地消除元素间的谱线的干扰。

参考文献:

- Bai Junhong, Zhao Qingqing, Lu Qiongqiong, et al. Profile distribution of soil heavy metals in the paludification region of Baiyangdian Lake —A case study of Shaochedian Lake [J]. *Wetland Science*, 2013(2): 123-127. (in Chinese) 白军红,赵庆庆,卢琼琼,等. 白洋淀沼泽化区域土壤重金属含量的剖面分布特征——以烧车淀为例[J]. 湿地科学, 2013(2): 123-127.
- [2] Wang Xianshuang, Guo Shuai, Xu Xiangjun, et al. Fast recognition and classification of tetrazole compounds based on laser-induced breakdown spectroscopy and raman spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(4): 889-896. (in Chinese) 王宪双, 郭帅, 徐向君, 等. 基于激光诱导击穿光谱和拉曼光谱 对四唑类化合物的快速识别和分类实验研究[J]. 中国光学, 2019, 12(4): 889-896.
- [3] Peter D Ilhardt, Jamie R Nuñez, Elizabeth H Denis, et al. Highresolution elemental mapping of the root-rhizosphere-soil continuum using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2019, 131: 119-132.
- [4] Zhen Peichao, Li Xiaojuan, Wang Jinmei, et al. Quantitative analysis of Cu and Pb in Coptidis by reheated double pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(12): 125202. (in Chinese)

郑培超,李晓娟,王金梅,等. 再加热双脉冲激光诱导击穿光谱 技术对黄连中Cu和Pb的定量分析[J]. 物理学报, 2019, 68(12): 125202.

[5] Ding Yu, Xiong Xiong, Zhao Xingqiang. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of P and S in steel sample based on internal standard method [J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(8): 0847011. (in Chinese) 丁字, 熊雄, 赵兴强. 基于内标法的钢铁中硫和磷激光诱导击

穿光谱定量分析[J]. 光子学报, 2018, 47(8): 0847011.

- [6] J Yongcheng, S Wen, Z Baohua, et al. Quantitative analysis of magnesium in soil by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with nonlinear multivariate calibration [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2017, 84(4): 731-737.
- [7] Yao S, Zhang J, Gao X, et al. The effect of pulse energy on plasma characteristics of femtosecondfilament assistedablation of soil [J]. *Optics Communications*, 2018, 425: 152-156.
- [8] Zhen Peichao, Tan Guining, Wang Jinmei, et al. Detection of metallic elements in lubricating oil by substrate-assisted laserinduced breakdown spectroscopyv [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(7): 0711002. (in Chinese)
 郑培超, 谭癸宁, 王金梅, 等. 基底辅助激光诱导击穿光谱技术 检测润滑油中的金属元素[J]. 中国激光, 2019, 46(7): 0711002.
- [9] Li Wenhong, Shang Liping, Wu Zhixiang, et al. Determination of Al and Fe in cement by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(2): 508-512. (in Chinese)

李文宏, 尚丽平, 武志翔, 等. 水泥中Al和Fe的激光诱导击穿光 谱测量分析[J]. 红外与激光工程, 2015, 44(2): 508-512.

[10] Zhang Guiyin, Song Huan, Liu Yang, et al. Investigation on the properties of laser induced Ni plasma [J]. Spectroscopy and *Spectral Analysis*, 2018, 38(8): 2578-2582. (in Chinese) 张贵银, 宋欢, 刘洋, 等. 激光诱导Ni等离子体特性的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(8): 2578-2582.

- [11] Li Zhanfeng, Wang Ruiwen, Deng Hu, et al. Laser induced breakdown spectroscopy of Pb in Coptis chinensis [J]. *Infrared* and Laser Engineering, 2016, 45(10): 1006003. (in Chinese) 李占锋, 王芮雯, 邓琥, 等. 黄连中Pb的激光诱导击穿光谱测量 分析[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(10): 1006003.
- [12] Ren Jia, Gao Xun. Detection of heavy metal Pb in soil by filament-nanosecond laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2019, 27(5): 1069-1074. (in Chinese)
 任佳, 高勋. 飞秒细丝-纳秒激光诱导击穿光谱技术对土壤重 金属Pb元素检测[J]. 光学 精密工程, 2019, 27(5): 1069-1074.
- [13] Wang T, He M, Shen 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.
- [14] Chen Shihe, Lu Jidong, Zhang Bo, et al. Controllable factors in detection of pulverized coal flow with LIBS [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2013, 21(7): 1651-1658. (in Chinese) 陈世和, 陆继东, 张博, 等. 激光诱导击穿光谱法测量煤粉流的 控制因素[J]. 光学 精密工程, 2013, 21(7): 1651-1658.
- [15] Li Angze, Wang Xianshuang, Xu Xiangjun, et al. Fast classification of tobacco based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(5): 1139-1146. (in Chinese)

李昂泽, 王宪双, 徐向君, 等. 激光诱导击穿光谱技术对烟草快速分类研究[J]. 中国光学, 2019, 12(5): 1139-1146.



通讯作者简介: 李红莲(1979-), 女, 副教授, 硕士生导师, 2010年9月至2014年6月于天津 大学仪器科学与技术专业获得博士学位; 2014年9月至2015年6月于北京大学物理学院进 修; 2017年9月至2018年9月, 美国 University of Arizona 光学学院作访问学者。主要从事 光谱检测技术及其在气体测量中的应用、可调谐光纤激光器及应用等方面的研究, 近年来, 发表核心期刊及以上论文40余篇。主持河北省自然科学基金等省部级项目3项, 主持教育 厅重点项目等厅局级项目2项, 参加国家自然科学基金、国家重大仪器专项等国家级项目 6项。教学方面获奖6项, 2016年获得河北大学三育人先进教职工称号。Email: lihonglian@hbu.edu.cn