

LIBS 技术的沉积物中重金属元素 Zn 的分析研究

张超, 朱林, 郭金家*, 李楠, 田野, 郑荣儿

中国海洋大学信息科学与工程学院, 山东 青岛 266100

摘要 随着经济的发展, 海洋、河流污染日益严重, 沉积物是判断海洋、河流重金属污染程度的重要窗口, 实际调查中也迫切需要能对沉积物污染程度快速检测的技术。激光诱导击穿光谱技术(LIBS)具有实时、样品预处理简单、多种元素同时检测等优点, 是一种可用于在线分析沉积物中重金属元素的有效手段。应用实验室研发的便携式 LIBS 装置开展了沉积物中 Zn 元素的检测, 该装置采用 Nd: YAG 脉冲激光器作为激发光源, 用单通道微型光纤光谱仪进行分光检测, 装置整体尺寸为 371 mm×192 mm×294 mm, 可方便地进行现场测量。为实现 LIBS 技术对沉积物的定量分析, 首先在实验室对沉积物的 LIBS 数据进行预处理, 对八种沉积物样品进行干燥、过筛、混匀和压片处理后进行测量, 通过对比采用四种不同标准化方法处理后光谱的相对标准偏差(RSD), 确定最佳光谱标准化方法为结合等离子体特征的标准化, 采用该方法后的 RSD 降至未标准化处理光谱的五分之一; 之后分别采用单变量分析方法和带动量因子的自适应学习率三层 BPNN 算法进行定量分析, BPNN 算法的训练相关系数 R^2 达到 0.99, 预测误差为 3.2%, 相比单变量定量分析方法预测结果改善了一倍。同时, 针对现场快速分析, 对比了不同干燥时间下沉积物光谱强度变化, 12 min 后信号强度随干燥时间的变化不大, 因此确定现场探测对沉积物的干燥时间为 12 min。利用该装置在胶州湾海域六个不同站位进行了现场沉积物采集和测量试验, 在甲板上对现场采集的沉积物样品快速烘干后进行 LIBS 探测, 并采用上述实验室建立的定量方法对 Zn 元素进行浓度预测, 与带回实验室采用原子吸收分光光度法(AAS)的检测结果相比, LIBS 探测结果的平均误差为 8.32%。验证了该装置应用于现场沉积物快速测量的可行性, 同时证明了结合等离子体特征的标准化方法以及 BPNN 用于沉积物中 Zn 元素浓度预测的适用性。

关键词 激光诱导击穿光谱(LIBS); 便携式装置; 沉积物; 重金属元素 Zn; 定量分析

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)11-3617-06

引言

随着经济的发展, 运输、采矿等工业排污与人类生活排污等活动造成了水体污染, 水中的金属污染不断加重, 经过一定后污染物最终进入沉积物中^[1-2]。常用于沉积物中重金属测量的方法很多, 包括传统的实验室方法, 如: 原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy, AAS)^[3]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[4], 以及可用于现场探测的激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)^[5]等。

LIBS 作为一种实时快速的光谱探测技术, 具有多组分同时探测、无需或只需简单样品预处理等突出优势, 已被广

泛应用到工业^[6]、环境^[7]、地质^[8]、海洋^[9]等领域。在对沉积物这种成分复杂、含水量高的样品探测分析中, 样品的预处理不可或缺, 因为较大的形态差异和较高的含水量会严重影响 LIBS 探测的稳定性和灵敏度^[10]。Dukki Han 等对北冰洋的沉积物样品进行了冷冻干燥、过筛和研磨压片处理, 应用 LIBS 技术获得的样品中 Al 和 Cu 等金属元素含量与 ICP-MS 检测结果相近^[5]。Lazic 等采用单色仪和增强型 CCD 探测器搭建了一套船基 LIBS 系统, 应用于南极科考调查中的海洋沉积物的探测分析^[11], 他们对样品进行烘干 48 h 后探测。Elmer 等使用 J200(ASD)系统对河流沉积物进行 LIBS 探测, 该系统采用了高性能 ICCD 探测器配置, 样品经过 48 h 干燥后再加入粘合剂压片处理, LIBS 系统对其中的 Cr, Cu 和 Pb 含量预测结果与传统的 ICP-OES 方法测量结果有很好

收稿日期: 2019-10-08, 修订日期: 2020-02-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0302102), 中央高校基本科研业务费专项(201822003)资助

作者简介: 张超, 1995年生, 中国海洋大学信息科学与工程学院硕士研究生 e-mail: zhangc_ouc@163.com

* 通讯联系人 e-mail: opticsc@ouc.edu.cn

的一致性^[12]。然而,高性能配置的系统体积大、样品脱水烘干时间长等特点使 LIBS 技术用于沉积物的现场快速检测分析受到了一定限制。

针对沉积物的现场快速检测需求,搭建了一套基于微型光纤光谱仪的便携式 LIBS 装置,采用标准化方法以改善 LIBS 数据质量,通过不同定量分析方法的对比以寻求预测沉积物中 Zn 元素浓度的最佳方案,并通过现场试验进行评估。

1 实验部分

1.1 基于微型光纤光谱仪的 LIBS 装置

便携式 LIBS 装置如图 1 所示,整体尺寸为 371 mm×192 mm×294 mm,重量为 10 kg。激发光源选用 1 064 nm 半导体泵浦固体激光器(MONTFORT, M - NANO),单脉冲能量最高为 40 mJ,频率为 10 Hz。激光经过透镜 L1 和 L2 ($f_1 = -38.1$ mm, $f_2 = 75$ mm)扩束,由反射镜 M1 反射后透过二向色镜 M2 由组合透镜 L3($f_3 = 25.4$ mm)聚焦至样品表面。LIBS 信号原路返回,经二向色镜 M2 反射,通过透镜 L4(50.8 mm)聚焦至样品表面。LIBS 信号原路返回,经二向色镜 M2 反射,通过透镜

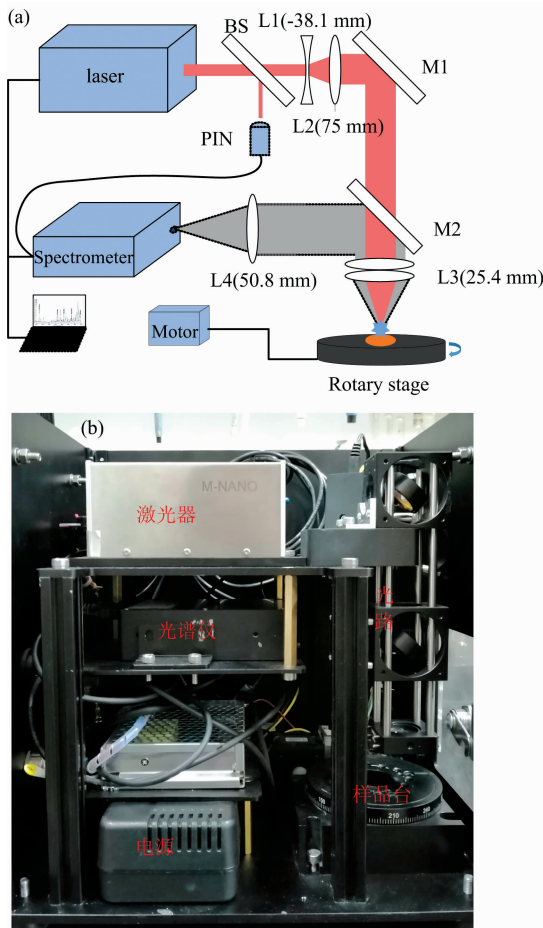


图 1 便携式 LIBS 装置图

(a): 系统光路图; (b): 系统内部结构图

Fig. 1 Schematic diagram of the portable LIBS instrument

(a): Optical layout;

(b): Internal structure charts of the instrument

L4($f_4 = 50.8$ mm)耦合进入微型光纤光谱仪(Avantes, AvaSpec-ULS2048)。光谱仪的光谱探测范围是 300~550 nm,探测延时最低为 1.28 μ s,光谱分辨率为 0.29 nm。实验样品置于旋转平台,保证相邻击穿点之间没有重叠区域。我们选择 Ca I 422 nm 和 Zn I 468 nm 的光谱线对探测延时和激光能量进行评估,实验结果表明最佳实验条件为激光能量 40 mJ、探测延时为 1.28 μ s。对每个样本进行 100 次光谱测量,每次光谱数据为 5 个激光脉冲激发光谱的平均,采集门宽为 1.05 ms。

1.2 样品

便携式 LIBS 装置进行标定的实验样品来源于小清河流域八个不同地点的沉积物,其特点为颗粒大小不一、杂质众多,含水率较高,其中主要金属元素包括 Ca, Fe 和 Mn 等。将样品一分为二,分别采用 AAS 和 LIBS 检测 Zn 的浓度。AAS 检测结果如表 1 所示。LIBS 实验中统一对样品进行干燥、过筛、混匀和压片处理,处理后的样品为直径 13 mm、重 300 mg 的圆形薄片。沉积物的典型 LIBS 光谱如图 2 所示。

表 1 实验样品中 Zn 浓度的 AAS 检测结果

Table 1 AAS detection results of the concentration of Zn in experimental samples

	样品号	Zn/ 10^{-6}
训练集	X01#	39.42
	X02#	50.38
	X03#	59.40
	X04#	71.93
	X05#	101.23
	X06#	110.60
	X07#	130.68
预测集	X10#	90.53

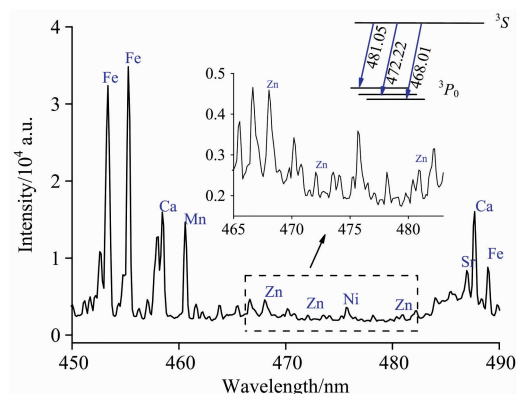


图 2 沉积物典型 LIBS 光谱图

Fig. 2 A typical sediment LIBS spectrum

2 结果与讨论

图 3 为本文设计的基于便携式 LIBS 装置的沉积物中 Zn 元素浓度预测流程图,通过对比建立最佳定量分析方法,实

现对沉积物中 Zn 元素浓度的准确预测。

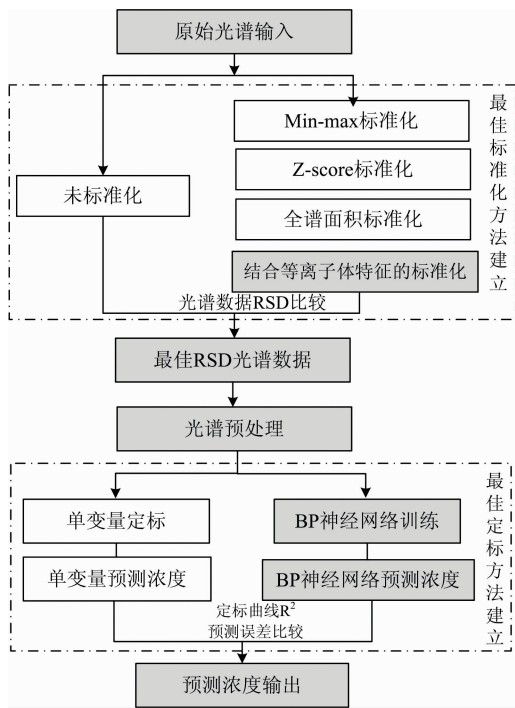


图 3 基于便携式 LIBS 装置的沉积物中 Zn 元素浓度预测流程图

Fig. 3 Flow chart of concentration prediction of Zn in sediment using portable LIBS system

2.1 沉积物光谱标准化方案选择

在 LIBS 探测实验中, 激光通量不稳定、基体效应等因素都会导致光谱信号的波动, 从而影响激光烧蚀量与光谱强度的相关性^[13], 进而影响定量分析的准确性, 因此需要对 LIBS 光谱进行标准化处理。针对沉积物中的重金属元素 Zn, 分别进行了 min-max 标准化、Z-score 标准化、全谱标准化以及结合等离子体特征的标准化。结合等离子体特征的标准化主要利用标准等离子体温度、电子数密度和目标元素的电子数密度, 对目标元素的谱线强度进行修正^[13], 公式为

$$I_{Zn} = \frac{a_1 I_{468\text{ nm}} + a_2 (I_{\text{sum}}) + a_5}{1 - a_3 (I_{\text{sum}} - I_{\text{mean}}) - a_4 (\text{FWHM}_{\text{Ca}} - \text{FWHM}_{\text{mean}})}$$

其中 a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 为拟合系数, I_{sum} 为 Zn 元素多条谱线和, I_{mean} 为谱线强度平均值, $\text{FWHM}_{\text{mean}}$ 为谱线半高全宽平均值。

图 4 给出了不同标准化方法下 Zn I 468 nm 特征峰的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 结果, 其中结合等离子体特征的标准化方法的 RSD 优于其他方法, 平均 RSD 由 38.7% 降至 7.2%, 提高了沉积物 LIBS 光谱的可重复性。

2.2 沉积物光谱定标方案选择

图 2 表明 Zn 的三条特征谱线 468.01, 472.22 和 481.05 nm 激发上能级相同, 因此使用三条特征峰的谱峰面积之和建立定标曲线, 并对 $\times 10^{\#}$ 样品的 Zn 浓度进行预测。图 5(a) 对比了对光谱进行结合等离子体特征的标准化处理前后的定

标曲线, 可以看出, 标准化对定标结果有一定的改善, 但单变量定量分析拟合曲线线性相关度不高, 说明单纯的线性关系不能很好地减弱基体效应的影响。故采用带动量因子的自适应学习率的三层 BPNN (back propagation neural network) 算法, 将标准化后的光谱作为神经网络输入, 选择的隐藏神经元个数为 150~170, 迭代次数为 5 000 次, 学习速率为 0.01, 动力参数为 0.85~0.95, 输出层神经元个数为 1, 即为所预测元素浓度。训练结果如图 5(b) 所示。

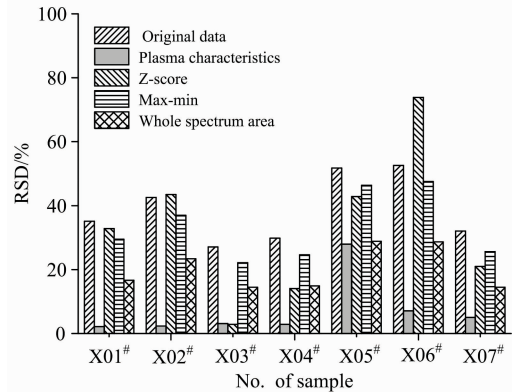


图 4 不同标准化方法 Zn 元素的 RSD 对比图

Fig. 4 The RSD results of Zn with different standardized methods

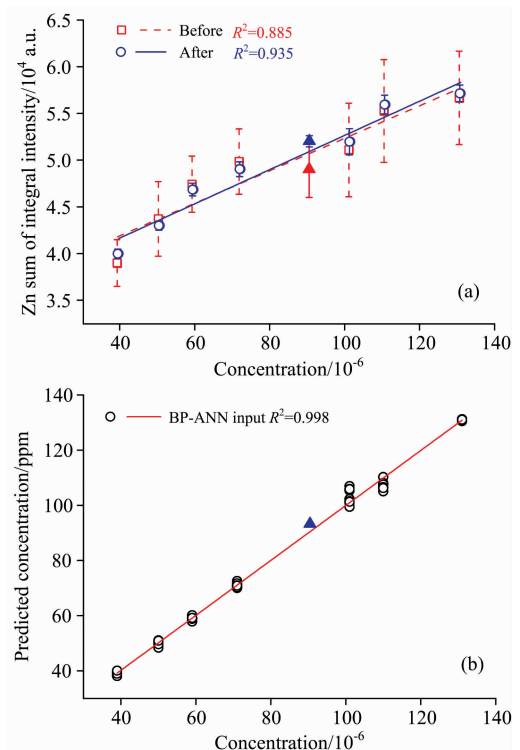


图 5 沉积物中 Zn 定标曲线

(a): 单变量方法对沉积物中 Zn 的定标曲线;

(b): BPNN 算法对沉积物中 Zn 的定标曲线

Fig. 5 Calibration curve for Zn in sediment

(a): Calibration curve for Zn with univariate quantitative method;

(b): Calibration curve for Zn with BP neural network

三种定标方法的定量分析结果对比见表 2。采用等离子体特征的标准化后光谱的重复性有提高, 定量预测的误差由 10.5% 降低至 6.7%; BPNN 算法的定标曲线的相关系数 R^2 提高至 0.998, 预测相对误差为 3.2%, 相较于单变量定量分析方法改善了一倍。由此可见, 采用结合等离子体特征的标准化和 BPNN 算法的定量效果最佳, 从光谱中提取的有效信息更多, 可以更大程度地校正基体效应, 以提高定量分析的精度。

表 2 三种定标方法结果

Table 2 Quantitative result of three analysis methods

定标方法	平均 RSD /%	相关系数 R^2	预测误差 /%
未标准化单变量定标	38.7	0.885	10.5
标准化单变量定标	7.2	0.935	6.7
标准化 BPNN 算法定标	7.2	0.998	3.2

2.3 样品烘干时间选择

沉积物中水分的存在会大大降低 LIBS 烧蚀效率进而影响信号强度^[14], 而长时间脱水处理又限制了现场检测的快速性。为了确定合适现场探测的样品烘干时间, 探究了烘干时间对 LIBS 信号的影响, 实验结果如图 6 所示。在烘干时

间低于 12 min 时, LIBS 信号强度增加迅速, 12 min 后 LIBS 信号随烘干时间的变化不明显。因此在现场试验中选择沉积物样品的烘干时间为 12 min。

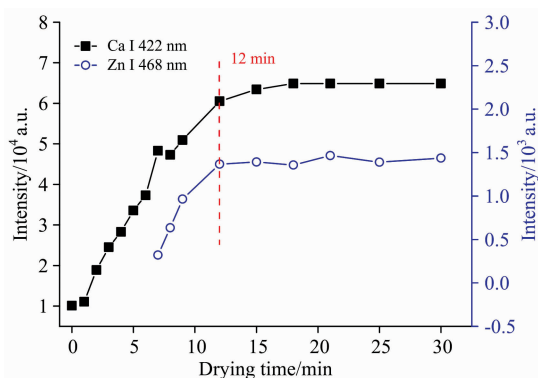


图 6 Ca 和 Zn 的谱线强度随样品烘干时间的变化曲线
Fig. 6 The emission intensities of Ca I 422 nm and Zn I 468 nm as a function of sample's drying time

2.4 现场试验

2019 年 3 月我们应用便携式 LIBS 装置在胶州湾海域进行了现场探测试验, 船基试验现场照片和试验站点位置分别如图 7(a) 和图 7(b) 所示。所选择的站点包括 3 个河口站点

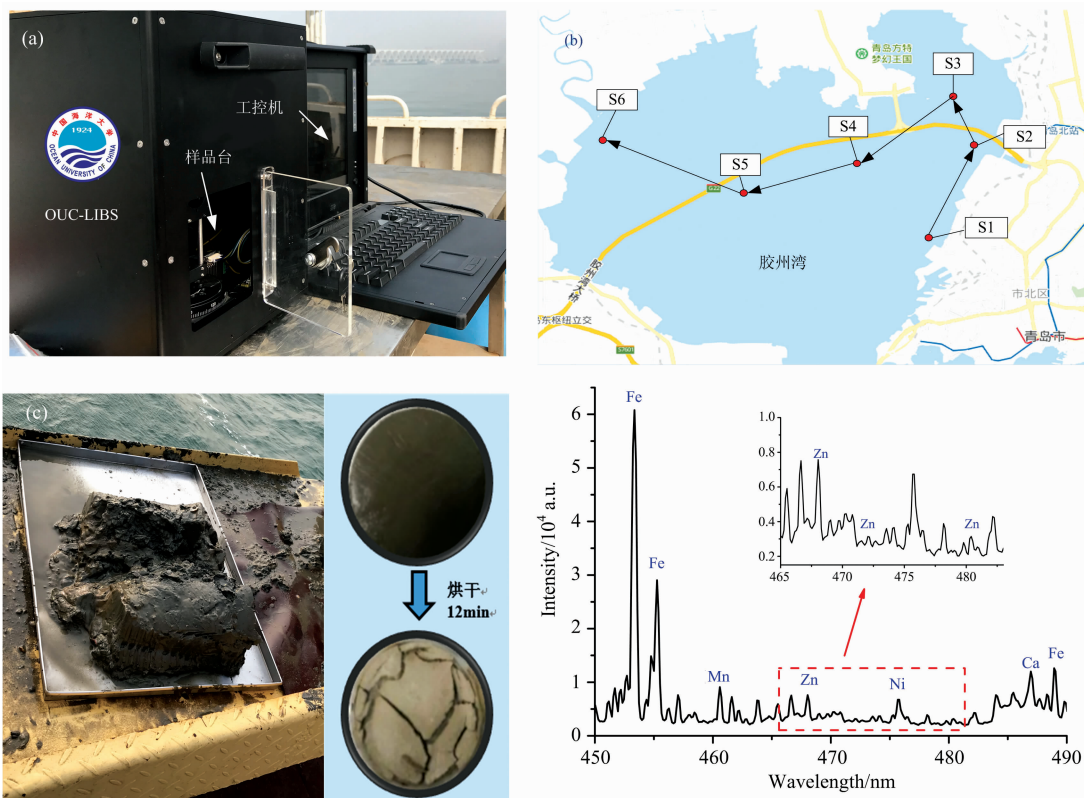


图 7 便携式 LIBS 装置胶州湾现场试验照片与站点位置图

(a): 便携式 LIBS 装置现场试验照片; (b): 现场沉积物采样站点图; (c): 沉积物样品与现场制备照片; (d): 现场典型光谱图

Fig. 7 Field measurements pictures and site positions in Jiaozhou Bay

(a): Field measurement picture of the portable LIBS system; (b): Site map for sediments sampling; (c): Picture of a typical sediment sample; (d): A typical sediment LIBS spectrum on site

(海泊河口 S1、李村河口 S2、大沽河口 S6)和 1 个近岸站点(S3)和 2 个离岸较远站点(S4 和 S5)。图 7(c)展示的是利用沉积物取样器获得的试验站位沉积物原样和经过制备后的分析样品图片。在每个取样站位获得的沉积物样品均一分为二,分别用于现场 LIBS 探测和实验室 AAS 比对检测。现场试验中将采集的沉积物置于直径为 3 cm 的圆盘内,去除明显的颗粒物后将表面抹平,然后烘干 12 min 达到表面干燥状态,便可进行 LIBS 现场探测。图 7(d)是沉积物现场 LIBS 探测获得的典型光谱图。利用 2.2 建立的结合等离子体的标准化与 BPNN 算法对各站位沉积物样品(J01[#]—J06[#])中重金属 Zn 元素含量进行预测,预测结果以及实验室 AAS 的比对检测结果如表 3 所示。

从表 3 中可以看出,LIBS 预测结果与 AAS 检测结果有较好的一致性。两者均表明两个河口站位样品(J01[#], J02[#])中 Zn 元素含量明显高于其他区域;大沽河口站位样品(J06[#])的 Zn 含量的明显偏低。前者是由于河流上游工厂居多,从而加重了河口区的重金属污染所致。后者是因为大沽河口站位的沉积物属于粉砂质黏土,砂砾对重金属的吸附作用较弱^[15],从而造成沉积物中金属元素含量较低。从离岸较远的两个站位样品(J04[#], J05[#])中测得的 Zn 含量预测值均低于离岸较近的站位样品(J03[#])中的预测结果,这也与常理认知相吻合。以 AAS 方法为标准,LIBS 测量结果平均相对误差 8.32%,最大相对误差 12.77%,LIBS 测量结果的平均均方根误差(root mean square error, RMSE)为 6.92,最大为 9.36。对比结果证明了所搭建的 LIBS 装置及建立的定量分析方法有望成为用于沉积物成分现场快速分析的有效手段。

References

- [1] Baturin G N. Doklady Earth Sciences, 2012, 444(2): 729.
- [2] Meng M, Shi J B, Yun Z J, et al. Marine Pollution Bulletin, 2014, 88(1-2): 347.
- [3] DONG Wei-feng, BAO Mu-tai, CAI Ying, et al(董炜峰,包木太,蔡莹,等). Marine Environmental Science(海洋环境科学), 2013, 32(1): 137.
- [4] Bastami K D, Bagheri H, Haghparast S, et al. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(12): 2877.
- [5] Han D, Joe Y J, Ryu J S, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 146: 84.
- [6] Boué-Bigne F. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 96: 21.
- [7] Pandhija S, Rai N K, Rai A K, et al. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2010, 98(1): 231.
- [8] Khajehzadeh N, Kauppinen T K. IFAC-PapersOnLine, 2015, 48(17): 119.
- [9] Guo J J, Lu Y, Cheng K, et al. Applied Optics, 2017, 56(29): 8196.
- [10] LIU Jin-qing, ZHANG Yong, YIN Ping, et al(刘金庆,张勇,印萍,等). Marine Geology & Quaternary Geology(海洋地质与第四纪地质), 2016, 36(1): 137.
- [11] Barbini R, Colao F, Lazic V, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(7): 1203.
- [12] Austria E S, Nuesca G M, Lamorena R B. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(2): 1.
- [13] Li L Z, Wang Z, Yuan T B, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(11): 2274.
- [14] Michel A P M, Sonnichsen F. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2016, 125: 177.
- [15] CHU Ya, LIU Song-yu, CAI Guo-jun, et al(储亚,刘松玉,蔡国军,等). Chinese Journal of Underground Space and Engineering(地下空间与工程学报), 2014, 10(6): 1312.

表 3 现场 LIBS 探测结果与实验室 AAS 测量结果对比

Table 3 Comparisons of LIBS measurements on site and AAS results in lab

站点	样品号	AAS 测量浓度/ 10^{-6}	LIBS 预测浓度/ 10^{-6}	相对误差/%	RMSE
S1	J01 [#]	130.00	139.35	7.19	9.36
S2	J02 [#]	113.00	115.89	2.56	2.90
S3	J03 [#]	87.90	96.89	10.23	8.99
S4	J04 [#]	67.70	59.41	12.25	8.58
S5	J05 [#]	79.90	83.86	4.96	3.96
S6	J06 [#]	53.80	46.93	12.77	7.71

3 结 论

针对沉积物现场快速检测的需求,使用便携式 LIBS 装置在实验室中利用样品 X01[#]—X07[#] 建立定标曲线,对比三种不同的定量方法得出浓度预测最佳方案:通过结合等离子体特征的标准化方法减小光谱波动,与原始光谱相比,RSD 由 38% 下降至 7%;利用带量因子的自适应学习率的三层 BPNN 算法对沉积物中的 Zn 元素进行浓度预测,神经网络训练的相关系数达到 0.99 以上,预测误差为 3.2%。为了实现在现场的快速检测样品,烘干时间选择 12 min。应用该系统在胶州湾开展现场试验,结果表明,河口处的沉积物 Zn 元素浓度整体高于远离河口区域,符合实际情况;LIBS 与 AAS 两者所测得的浓度具有较好的一致性,平均误差为 8.3%。证明了本定量方法的有效性,也验证了 LIBS 技术用于沉积物现场快速测量的可行性。

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Heavy Metal Analysis of Zn of Ocean Sediments

ZHANG Chao, ZHU Lin, GUO Jin-jia*, LI Nan, TIAN Ye, ZHENG Rong-er

College of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Abstract With the rapid development of economy, the intensely deepening pollutions in the ocean and rivers have become a major issue. As a key indicator of environmental assessment, the sediments can offer important information on heavy metal pollution. Infield investigation, rapid and real-time detection method for sediments is lacking for the time being. With the advantages of fast and real-time analysis, simple sample pretreatment, multiple element detection, Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) can meet the requirements of field sediment probe. In this paper, a portable LIBS system was developed and used for the element of Zn detection from sediment samples. The system was equipped with a Nd:YAG pulses laser as the source and a miniature optical fiber spectrometer. With a size of 371 mm×192 mm×294 mm, the system was convenient for field measurement. To quantify the Zn in sediment samples, the LIBS spectra of sediments obtained after the samples pretreatment should be standardized in the first step. The best method was standardized with characteristic plasma parameters through a comparison with some typical methods to reduce the relative standard deviation (RSD) to its fifth of original data. A backpropagation artificial neural network (BPNN) with the driving factor was adopted as the calibration model for quantitation. An R^2 value over 0.99 and a twice better predictive result were achieved with the single variable analysis. Also, we found that the spectral intensity of sediments was not significantly affected by drying longer than 12 minutes. Therefore, LIBS detection can be carried out after a 12-minute drying to the samples in the field investigation. The field experiment was made at 6 different sampling sites in Jiaozhou Bay using the portable LIBS system. A LIBS detection can be carried out after a 12-minute drying to the samples in the field investigation. The concentration prediction of Zn was got by using of the above methods. The results showed their coincidence in comparison with the results using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) method with the average relative deviation of 8.32%. The obtained results proved the performance of the portable LIBS system in field sediment sample analysis and showed the applicability for predicting Zn concentration using the standardization with characteristic plasma parameters and BPNN combined approach.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); Portable system; Sediments; Heavy metal Zn; Quantitative analysis

(Received Oct. 8, 2019; accepted Feb. 12, 2020)

* Corresponding author