

土壤中重金属元素的双脉冲激光诱导击穿光谱研究*

杜闯 高勋[†] 邵妍 宋晓伟 赵振明 郝作强 林景全

(长春理工大学理学院, 长春 130022)

(2012年6月20日收到; 2012年9月19日收到修改稿)

基于正交预烧蚀双脉冲激光诱导击穿光谱 (DP-LIBS) 技术对长春市四个地点地表土壤样品中的重金属元素进行了研究, 根据光谱线强度定性分析了重金属元素 Mn, Cr, Cu, Pb 含量. 实验结果发现, 在 532 和 1064 nm 激光脉冲能量分别为 70 和 100 mJ 的条件下光谱增强随延时的变化出现双峰结构. 脉冲间延时 20 μ s 时, Mn I 406.4 nm 光谱增强幅度达到 2.75 倍, 延时为 30 μ s 时出现第二个尖峰, 增强幅度为 2.4 倍. 最后对正交预烧蚀 DP-LIBS 光谱增强机理进行了讨论.

关键词: 预烧蚀, 双脉冲激光诱导击穿光谱, 光谱增强, 土壤污染

PACS: 52.50.Lp, 52.38.Mf, 32.30.-r, 42.62.Fi

DOI: 10.7498/aps.62.045202

1 引言

土壤是人类赖以生存的自然资源. 随着工业发展和人类活动范围扩大, 大量工业生产及生活过程产生的重金属废物严重超出了土壤自身的净化能力, 造成了土壤重金属污染, 而且还可能通过食物链进而损害人体健康. 土壤重金属污染元素的探测常用高效液相色谱法、电感耦合等离子体质谱法、X 射线荧光法、原子吸收和发射光谱法以及中子活化法等. 1962 年, Brech^[1] 提出以激光为激发光源诱导产生等离子体的光谱学方法来分析样品中的元素组成与其含量, 即激光诱导击穿光谱技术 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS). 相对这几种检测方法而言, LIBS 方法直接将土壤气化, 避免了将土壤准备、分离等繁琐的工序, 减小了分析时间, 降低了分析成本, 可以分析小尺寸的样品, 并且可进行多元素同时分析. 因此 LIBS 技术作为简单、可靠、快速、原位、在线探测手段逐渐用于土壤重金属污染检测, 可对土壤中的重金属元素提供定性和定量的分析. Alexandre 等^[2] 应用激光诱导击穿光谱技术成功检测到土壤中 As, Cd, Cr, Hg, Pb 和 Zn 等重金属元素. Pandhijia 等^[3] 结合自

由定标模型, 利用激光诱导击穿光谱技术对北印度区域城市的土壤进行了环境污染物监测研究, 对城市土壤中的污染毒性重金属进行了定性和定量研究. Aglio 等^[4] 利用 LIBS 对土壤中的 Cd, Pb 等重金属污染元素进行了定量分析, 并与诱导耦合等离子-光发射光谱技术相对比, 给出了土壤重金属污染等级的划分方法. 郑泽科等^[5] 理论分析了 LIBS 的特性, 研究谱线信噪比随激光能量和样品属性变化的规律, 对土壤样品中的微量 Cu 元素进行实验测量有重要意义. 卢渊等^[6] 选择 Pb 作为探测元素, Mn 为内标元素, 证实了采用内标法对土壤泥浆中重金属 Pb 进行 LIBS 检测分析的可行性. 鲁翠萍等^[7] 根据土壤中 Cr 的 LIBS 分析谱线, 测定了 Cr 元素的定标曲线. 在单脉冲 LIBS 研究土壤污染元素的研究基础上, Li 等^[8] 利用电火花辅助方法开展了 LIBS 技术用于土壤中的铬等成分探测, 提高 LIBS 光谱信噪比 2—3 倍.

由于土壤的基体效应较大, SP-LIBS 技术对土壤中重金属元素检测能力有限. 相对于 SP-LIBS 技术而言, DP-LIBS 技术在铝合金及钢样品的微量元素检测中显示出较高的光谱增强效果, 光谱增强几十倍^[9,10], 谱线的信噪比有明显的增强^[11], 检测限

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074027, 60978014, 61178022, 1121112056, 11274053)、吉林省科技厅项目 (批准号: 20100168, 20111812, 201215132) 和教育部博士点基金 - 新教师 (批准号: 20112216120006) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: lasercust@yahoo.com.cn

从 10^{-6} 降低到 10^{-9} 量级^[12], 而对土壤中重金属元素检测未见报道. 因此本文利用 LIBS 技术对长春市区长春火车站(灰尘多)、南湖公园(游客流量较少)、净月潭公园(游客流量较大)及长春理工大学植物园等四个地点的土壤样品中重金属元素含量进行了定性分析, 并给出元素含量差异的原因, 并研究了双脉冲激光预烧蚀对土壤重金属元素的 LIBS 光谱增强机理.

2 实验装置及原理

用于土壤重金属元素探测的正交预烧蚀 DP-LIBS 实验装置如图 1 所示. 激光器 1 (Power8000, 美国 Continuum, 脉宽 10 ns) 输出 1064 nm 的激光脉冲经石英透镜 L1 (焦距 250 mm) 烧蚀土壤样品. 激光器 2 (Compact400, 德国 Innolas, 脉宽 5 ns) 输出 532 nm 的激光脉冲作为预烧蚀脉冲, 与 1064 nm 激光脉冲正交经石英透镜 L2 (焦距 100 mm) 聚焦于样品表面前的空气, 532 nm 脉冲预烧蚀电离击穿样品表面前方的空气, 经一定延时后 1064 nm 激光脉冲烧蚀土壤样品表面. 通过数字脉冲延时发生器 (DG645, 美国 Stanford) 同步控制 1064 和 532 nm 两台激光器工作以及两脉冲之间的延时, 工作频率为 10 Hz. 通过优化 532 nm 脉冲相对于 1064 nm 激光脉冲的聚焦位置及 1064 nm 聚焦点距离样品表面位置, 获得较大的 LIBS 光谱信号. 土壤样品产生的 LIBS 光谱信号经探测角度为 45° 放置的

熔石英透镜 L3 (焦距 75 mm) 1:1 成像, 经光纤耦合至配有 ICCD(1024 × 256 像素) 探测器的光谱仪 (Spectra Pro500i, 美国 PI 公司), 利用波长 1064 nm 的 Nd:YAG 激光器的调 Q 信号同步触发 ICCD 进行 LIBS 信号采集, 延时和门宽由光谱仪的操作软件设置. 土壤样品置于旋转速度为 5 r/min 步进电机上, 保证不同的激光脉冲对应土壤样品表面新的作用点, 保证实验条件相同. 实验环境为 1 个标准大气压、室温 22°C , 相对湿度为 5%.

分别采集长春火车站、南湖公园、净月潭公园及长春理工大学植物园等附近的地表土壤(大树下面)作为实验样品. 土壤样品在室内风干, 去除杂质, 分别经孔径为 1, 0.5 和 0.075 mm 细筛后得到土壤粉末, 放入模具利用机械压片机施加 30 MPa 压力, 持续 30 min. 压制成直径 30 mm, 厚度 4 mm 的用于 LIBS 的土壤薄片.

在土壤的 DP-LIBS 实验中, 1064 nm 激光脉冲能量为 100 mJ, 532 nm 脉冲能量为 70 mJ.

根据激光等离子体发光机理, 谱线强度与样品中被激发元素原子数浓度之间的关系为^[7]

$$I = \alpha C^b, \quad (1)$$

其中 α 是实验常数, 与激光能量、样品的均匀性及集合特性、实验系统的光学效率等有关; b 是激发元素浓度的函数, $b = b(C)$, 取值一般为 0.5—1. 若等离子体发射光谱不存在自吸收现象时, 即薄等离子体时, 可取 $b = 1$, 即谱线强度与元素浓度成正比.

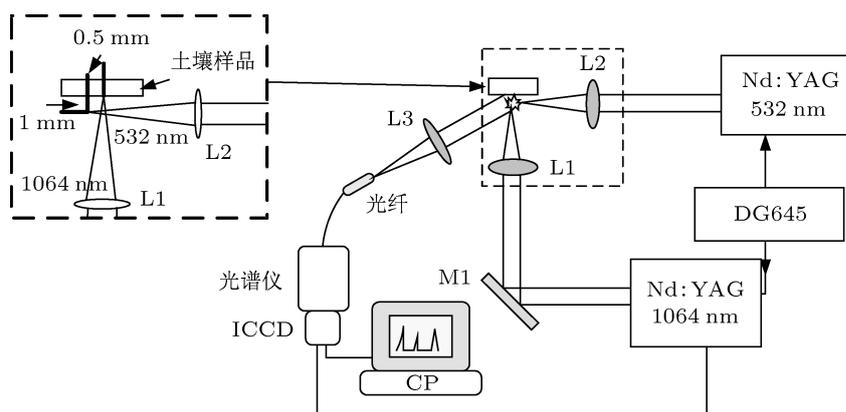


图 1 土壤重金属元素探测的双脉冲 LIBS 实验系统

3 实验结果与讨论

脉冲能量为 100 mJ 的 1064 nm 激光经透镜 L1 聚焦至土壤样品表面内 3 mm, 相对于 1064 nm

激光脉冲到达土壤样品表面而言, ICCD 开门时间延时 3 μs , 门宽 5 μs , 得到一个典型土壤 SP-LIBS 光谱图如图 2 所示. 当激光能量从 50 mJ 增加到 150 mJ, 未出现谱线自吸收现象, SP-LIBS 光谱强度

逐渐增加. Mn I 406.4 nm 光谱随激光能量的变化见图 3 所示.

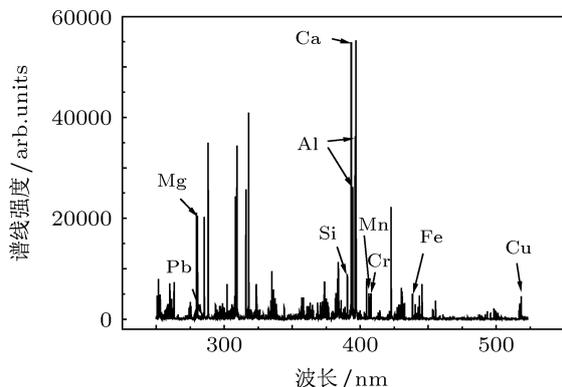


图 2 土壤的单脉冲 LIBS 光谱

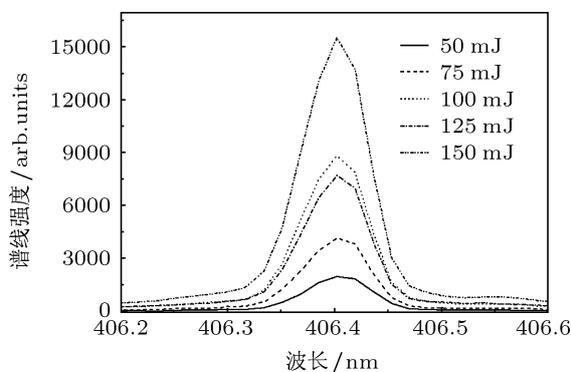


图 3 不同激光能量的 Mn 406.4 nm 光谱

将图 2 中的土壤 LIBS 谱线波长与美国原子光谱数据库 (NIST) 对比, 确定土壤中所含的几种元素如表 1 所示 (没有全部列出). 从表 1 及图 2 可以看出, 土壤样品中所含元素种类很多, 除了植物生长必须的 Ca, Fe, Mg, Si, Zn, Ti, Mo, Al 等, 还包含了一些重金属元素如 Mn, Cr, Cu, Pb 以及 Ba, Sr 等稀土元素.

单脉冲 1064 nm 激光分别作用于长春四个地理区域的土壤样品得到的重金属元素 Cr 407.836 nm, Cu 518.41 nm, Pb 283.296 nm, Mn 406.4 nm 的谱线如图 4 所示. 从图 4 可知, 等离子体发射谱线不存在自吸收现象, 因此 (1) 式中取 $b = 1$, 即等离子体发射谱线强度与重金属元素浓度成正比, 可根据 LIBS 谱线强度定性分析重金属元素浓度大小.

比较长春四个地理区域土壤中的重金属元素 LIBS 谱线 Cr 407.836 nm, Cu 518.41 nm, Pb 283.296 nm, Mn 406.4 nm 光谱线强度, 可知火车站附近的土壤中重金属含量普遍高于其他三个地理区域的土壤样品, 而长春理工大学的土壤重金属

元素含量相对较少. 对于土壤中的 Cr 和 Pb 元素含量, 火车站附近的土壤高于其他三个地方, 对于 Cu 则是净月潭区域的土壤含量最高, 对 Mn 元素含量四个地方差别不太大. 其原因主要是由于火车站是长春交通枢纽, 货物尘埃和车辆排放物沉积在土壤表面, 增加了土壤中的重金属元素污染的可能. 净月和南湖地区本身为旅游景点, 到节假日期间人员流动频繁, 生活废弃物和车辆的排放物沉积在土壤表面, 再加上时常施工美化, 喷洒农药或者除虫害药, 从而导致土壤的重金属含量偏高.

表 1 样品中所含元素及其对应的波长

元素	波长/nm				
Ca	393.363	396.85	315.836		
Fe	381.573	383.41	404.557	406.331	516.732
Al	394.405	308.179	396.155		
Si	288.161	390.546			
Cr	407.836	425.406	520.455		
Mg	382.913	383.211	383.807		
Cu	518.41	521.039			
Mo	517.365	523.285			
Pb	283.296	405.984			
Sr	407.746	460.713			
Ti	334.898	336.09			
Ba	455.376				
Mn	406.393				

在土壤 SP-LIBS 的研究基础上, 优化预烧蚀 532 nm 激光脉冲经透镜 L2 聚焦位于土壤样品 (长理工) 表面上方 1 mm 的位置, 并且聚焦焦点偏离 1064 nm 激光脉冲 0.5 mm 距离 (如图 1 所示), 此时得到的 DP-LIBS 谱线增强效果最佳.

近年来, 研究 DP-LIBS 过程中, 发现两脉冲间的时间延时对 LIBS 谱线增强程度有一定的影响 [13]. 在 532 和 1064 nm 激光脉冲能量分别为 70 和 100 mJ 的条件下, 改变 532 和 1064 nm 激光脉冲间的延时, 土壤 DP-LIBS 的 Mn I 406.4 nm 谱线强度和 SP-LIBS 谱线强度如图 5 所示, 两脉冲间的延时分别为 15, 20 和 25 μ s, 用不同的实虚线来表征. DP-LIBS 探测实验参数和 SP-LIBS 一样, 固定 ICCD 门宽为 5 μ s, 相对于 1064 nm 激光脉冲的时间延时 3 μ s. 从图 5 可以看出, 532 nm 预烧蚀脉冲对 LIBS 谱线强度有明显的增强效应, 并且信背比也比 SP-LIBS 的谱线高; 两脉冲之间的延时不同, 谱线增强效果也不同, 相比延时为 15 和 25 μ s 条件下, 延时为 20 μ s 时谱线强度最高.

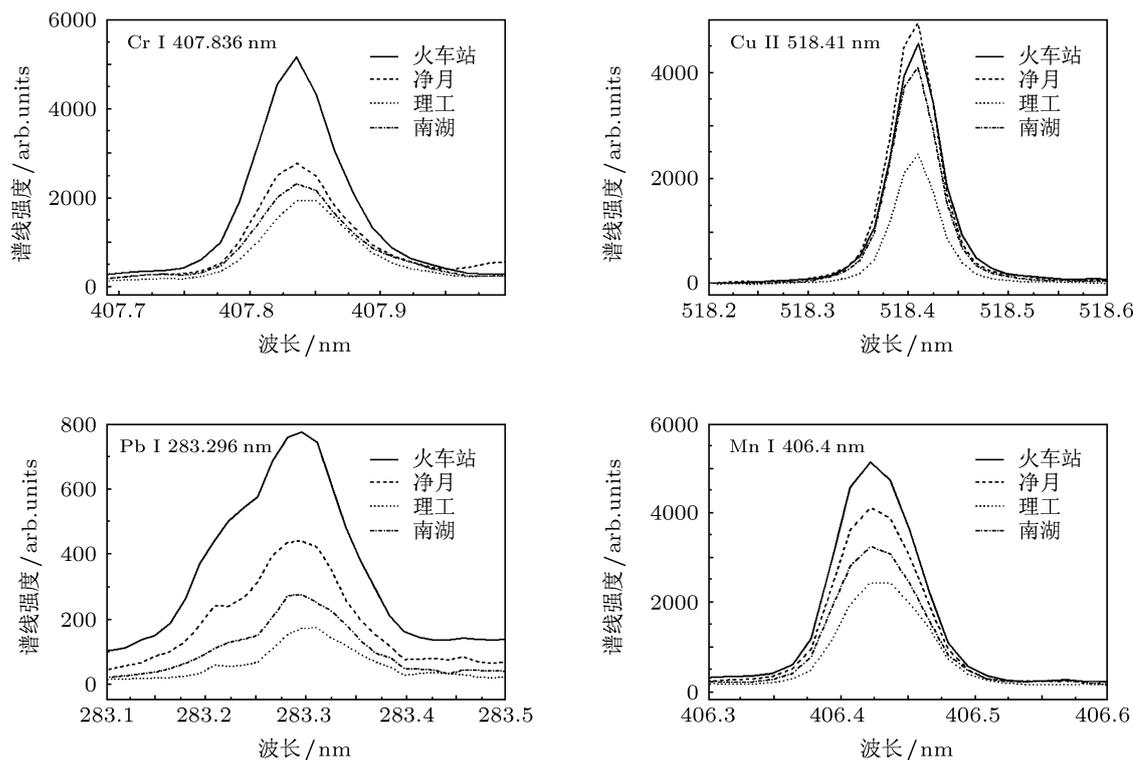


图4 四个地区土壤重金属元素 Cr, Cu, Pb, Mn 谱线强度

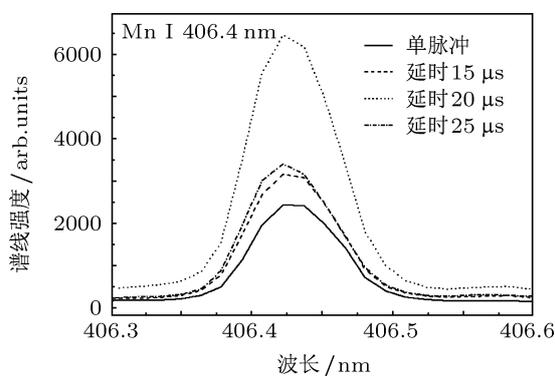


图5 Mn 406.4 nm 的单双脉冲 LIBS 谱线

DP-LIBS 的 Mn I 406.4 nm 谱线强度与 SP-LIBS 谱线强度的比值 (即光谱增强) 与两脉冲间延时 (延时为负值表示激光脉冲 532 nm 相对 1064 nm 先到达) 的关系如图 6 所示. 从图 6 可知, 延时从 2 μs 到 200 μs 变化, 光谱增强随延时增加而增加, 达到一定值后, 随延时增加而下降. 在延时小于 10 μs 时增强小于 1, 在 20 μs 时达到最高 2.75, 之后快速下降, 在 30 μs 附近出现第二个尖峰, 光谱增强为 2.31, 然后快速下降, 但在 100 μs 出现一个小幅度的上升后平缓下降, 延时大于 200 μs 光谱强度与 SP-LIBS 接近, 预烧蚀 532 nm 脉冲对 1064 nm 激光脉冲的影响可以忽略.

在双脉冲间延时小于 10 μs 时光谱增强小于 1 是由于预烧蚀 532 nm 激光脉冲击穿空气产生的等离子体, 吸收后到达的 1064 nm 激光脉冲能量, 使其到土壤样品表面时激光能量低于单脉冲作用时的能量, 则诱导产生等离子体发射光谱强度变低.

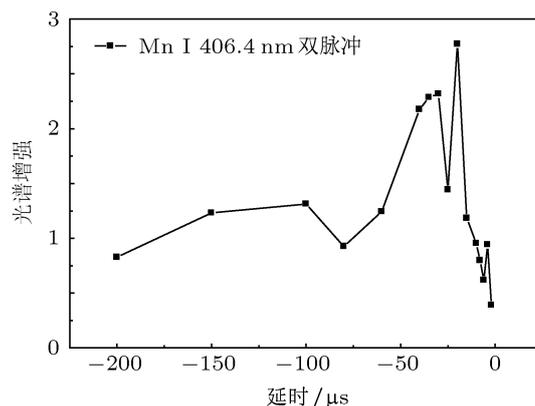


图6 光谱增强与脉冲延时的关系

当延时大于 10 μs 后, 预烧蚀 532 nm 激光脉冲击穿空气产生冲击波传播后造成土壤样品表面的空气压强减小^[14], 减少空气环境对 1064 nm 激光产生的土壤等离子体的束缚, 增强了土壤等离子体发射光谱. 另一方面, 532 nm 激光产生的空气等离子体对 1064 nm 激光产生的土壤等离子体存

在再激发作用,从而使土壤等离子体发射光谱强度变大.因此在两脉冲延时为 20 μs 时, LIBS 光谱增强达到最高位 2.75. 随着脉冲延时继续增大,空气冲击波传播后,样品周围空气流向低气压区,表面空气压强逐渐恢复,使得增强作用下降. 预烧蚀 532 nm 激光脉冲击穿空气形成向垂直样品表面的冲击波遇到土壤样品表面时反射,土壤样品表面对空气冲击波存在空间束缚作用^[15,16],冲击波对土壤等离子体有两次激励,而冲击波传播具有一定的速度,因此在延时为 30 μs 时光谱增强出现第二个尖峰,增强为 2.4. 当延时继续增加,预烧蚀 532 nm 激光脉冲产生的空气等离子体和冲击波对土壤等离子体的作用减弱,则光谱增强作用降低,延时大于 100 μs 后光谱增强接近于 1,表明预烧蚀 532 nm 脉冲对 1064 nm 激光脉冲的影响可以忽略.

4 总结

本文开展了土壤重金属元素的双脉冲激光

诱导击穿光谱研究,定性分析长春不同区域土壤重金属元素浓度,对正交预烧蚀 DP-LIBS 光谱增强机理进行了分析. 基于 LIBS 技术对长春火车站、理工大学校园、南湖岸边以及净月潭四个地区的土壤样品进行了物质元素标定,通过对比四个地区元素谱线强度定性分析了重金属元素 Mn, Cr, Cu, Pb 的含量,发现长春火车站附近的土壤重金属元素含量最高,而长春理工大学土壤样品中重金属元素含量最小. 在 532 和 1064 nm 激光脉冲能量分别为 70 和 100 mJ 的条件下的正交预烧蚀 DP-LIBS 分析土壤样品,在双脉冲延时 20 μs 时,最高 Mn I 406.4 nm 光谱增强达到 2.75,在延时为 30 μs 时出现第二个尖峰,增强为 2.4,而延时大于 100 μs 时,预烧蚀 532 nm 脉冲对 1064 nm 激光脉冲的影响可以忽略. 正交预烧蚀 DP-LIBS 光谱增强的原因主要源于预烧蚀 532 nm 激光脉冲产生的空气等离子体对土壤等离子体的再激励,以及土壤样品对空气冲击波的束缚作用对土壤等离子体的激励.

-
- [1] Breeh F 1962 *Appl. Spectrosc.* **16** 59
- [2] Alexander D R, Poulain D E, Ahmad M U, Kubik R D, Cespedes E R 1994 *IEEE* **2** 767
- [3] Pandhijia S, Rai N K, Rai A K, Thakur S N 2010 *Appl. Phys.* **B 98** 231
- [4] Dell'Aglio M, Gaudiuso R, Senesi G S, Giacomo A D, Zaccone C, Miano T M, Pascale O D 2011 *J. Environ. Monitor.* **13** 1422
- [5] Zheng Z K, Ma X H, Zhao H F, Yu L, Zhang M, Liao Y B 2009 *Spectrosc. Spectr. Anal.* **29** 3383 (in Chinese) [郑泽科, 马晓红, 赵华凤, 于乐, 张敏, 廖延彪 2009 光谱学与光谱分析 **29** 3383]
- [6] Lu Y, Wu J L, Li Y, Guo J J, Cheng K, Hou H M, Zheng R E 2009 *Spectrosc. Spectr. Anal.* **29** 3121 (in Chinese) [卢渊, 吴江来, 李颖, 郭金家, 程凯, 侯华明, 郑荣儿 2009 光谱学与光谱分析 **29** 3121]
- [7] Lu C P, Liu W Q, Zhao N J, Liu L T, Chen D, Zhang Y J, Liu J G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 045206 (in Chinese) [鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 刘立拓, 陈东, 张玉钧, 刘建国 2011 物理学报 **60** 045206]
- [8] Li K X, Zhou W D, Shen Q M, Ren Z J, Peng B J 2010 *J. Anal. Atom. Spectrom.* **25** 1475
- [9] Scaffidi J, Michael Angel S, David A 2006 *Anal. Chem.* **78** 24
- [10] Ahmed R, Baig A M 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 033307
- [11] Choi S C, Oh M K, Lee Y, Nam S, Ko D K, Lee J 2009 *Spectrochim. Acta B* **64** 427
- [12] Miziolek A W, Palleschi V, Schechter I 2006 *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [13] Rashid B, Ahmed R, Ali R, Baig M A 2011 *Phys. Plasmas* **18** 073301
- [14] Hugo S, Mayo V M, Rafael N G, Alejandro C R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3158
- [15] Shen X K, Sun J, Ling H, Lu Y F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 081501
- [16] Guo L B, Hu W, Zhang B Y, He X N, Li C M, Zhou Y S, Cai Z X, Zeng X Y, Lu Y F 2011 *Opt. Express* **19** 14067

Analyses of heavy metals by soil using dual-pulsed laser induced breakdown spectroscopy*

Du Chuang Gao Xun[†] Shao Yan Song Xiao-Wei Zhao Zhen-Ming
Hao Zuo-Qiang Lin Jing-Quan

(School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(Received 20 June 2012; revised manuscript received 19 September 2012)

Abstract

The heavy metal elements contained in soil samples which are collected from Changchun train station, CUST campus, South Lake and Jingyue Lake park are separately analyzed by using the orthogonal dual laser pulses induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS). The elements Mn, Cr, Cu and Pb are qualitatively analyzed according to the LIBS spectral intensity. It is shown that the intensity of the spectrum is greatly enhanced by using the DP-LIBS and the enhancement is closely related to the delay time between the double pulses. Enhancement variation with delay time presents double-peak changing when 532 nm and 1064 nm laser pulse energies are 70 mJ and 100 mJ respectively. The enhancement of Mn I 406.4 nm is 2.75 at a delay time of 20 s and it is 2.4 at a delay time of 30 s when the second peak appears. The enhancement mechanism of orthogonal pre-ablation DP-LIBS is further discussed.

Keywords: pre-ablation, dual laser pulses induced breakdown spectroscopy, enhancement, soils pollution

PACS: 52.50.Lp, 52.38.Mf, 32.30.-r, 42.62.Fi

DOI: 10.7498/aps.62.045202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074027, 60978014, 61178022, 112112056, 11274053), the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant Nos. 20090523, 20111812, 201215132), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of High Education of China (Grant No. 20112216120006).

[†] Corresponding author. E-mail: lasercust@yahoo.com.cn