

土壤重金属铬元素的激光诱导击穿光谱定量分析研究*

鲁翠萍 刘文清[†] 赵南京 刘立拓 陈东 张玉钧 刘建国

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 环境光学与技术重点实验室,

安徽省环境光学监测技术重点实验室, 合肥 230031)

(2010年4月28日收到; 2010年6月4日收到修改稿)

利用 Nd: YAG 脉冲激光器(波长: 1064 nm)作为光源, 在实验室自然大气环境下诱导产生土壤激光等离子体, 通过等离子体原子发射光谱法定量分析了国家标准土壤样品中元素 Cr 的含量. 实验上研究了在最佳实验条件下土壤中 Cr 的 LIBS 分析谱线, 测定了 Cr 元素的定标曲线. 实验结果表明, Cr 元素浓度在 $(60-400) \times 10^{-6}$ 范围内, 元素含量与光谱线强度之间有良好的线性关系; 元素 Cr 浓度分析测量的相对标准偏差(RSD)为 7.89%, 定量分析结果与标准值的相对偏差为 5.3%, Cr 元素的检测限为 16.5×10^{-6} ; 内标法得到的相对偏差为 2.7%, 说明内标法可提高测量的精确性; 利用相同土壤类型做定标曲线得到的定量分析结果的相对偏差为 8%.

关键词: 土壤污染, 定量分析, 激光诱导击穿光谱, 定标曲线

PACS: 52.50.Jm, 32.30.-r, 42.62.Fi

1. 引言

目前, 土壤重金属污染物的检测仍以现场采样、实验室分析方法为主, 包括电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES), 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 火焰式原子吸收光谱法(FLAA), 分光光度计比色法、石墨炉式原子吸收光谱法(GFAA)等. 由于上述检测方法需要大面积土壤样品的采样、储存、运输和预处理, 需要花费大量的人力、财力、物力和较长的时间, 并且易造成土壤样品的二次污染. 因此, 急需发展一种土壤金属污染物快速、原位检测技术.

1962年, Brech 在第十届国际光谱学会议中提出以激光为激发光源诱导产生等离子体的光谱学方法, 这也是激光诱导击穿光谱(LIBS)的前身. 它是利用高能量脉冲激光聚焦到样品表面, 使样品在瞬间气化成为高温、高密度的激光等离子体, 等离子体中包括原子、离子、一些分子, 它们会发射其特征波长的光谱, 谱线的波长和强度分别反应了样品中

的元素组成与其含量^[1,2]. 该技术无需样品采集、制备, 并具有分析速度快、可实现多元素实时测量等特点^[3,4], 已被用于燃烧、冶金^[5]、艺术品鉴定^[6]、等离子体诊断等领域, 在水污染^[7,8]、气体痕量元素分析^[9]、土壤污染^[10,11]、植物样品微量元素分析^[12]等方面也有研究工作相继开展. 由于激光诱导击穿光谱受基体效应影响较大, 其测量结果的稳定性和精密度劣于 ICP 方法. 因此, 需通过实验研究提高 LIBS 测量结果的稳定性和精密度的方法.

本文将以前国家标准土壤(GBW07408)中铬元素的特征分析与定量测量为例, 对土壤中的铬元素进行 LIBS 实验测量与分析研究, 得到了定量分析金属元素 Cr 的定标曲线. 通过使用内标法, 提高了测量的精确性, 最低定量分析结果与标准值的相对标准偏差(RSD)为 2.7%.

2. 实验装置

实验系统原理框图如图 1 所示, 采用 1064 nm 波长的 Nd: YAG 激光器为光源, 单脉冲能量 50 mJ,

* 国家自然科学基金(批准号: 60908018), 中国科学院知识创新工程重大项目(批准号: kzcx1-yw-06-01), 安徽省科技计划(批准号: 083H3b1581), 所长基金(批准号: 073H371141)课题的资助.

[†] 通讯联系人. E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

脉冲宽度为 6 ns, 激光经过焦距为 100 mm 的透镜聚焦在土壤样品表面, 产生的激光等离子体光谱信号经焦距为 50 mm 的石英透镜耦合至光纤; 传输至光谱仪完成光谱的分光与探测, 其中, 光谱仪 (Mechell 5000 型, 英国 Andor 公司) 测量波长范围为 200—975 nm, 分辨率 0.1 nm, 探测器为 ICCD (iStar 型, 英国 Andor 公司), 像素 1024 × 1024. 样品置于旋转 5 r/min 工作台上, 以改变激光在样品表面上的作用点, 保证样品测量的均匀性.

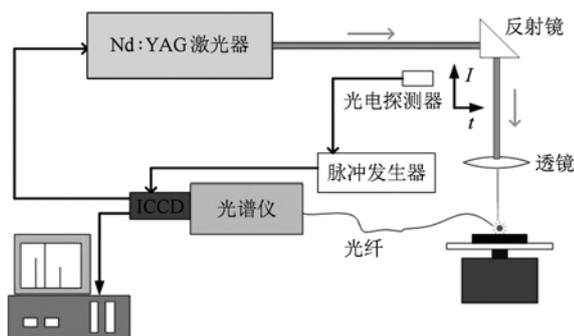


图 1 实验系统原理框图

采集体合肥西郊董铺岛土壤样品, 经过杂质去除、自然风干、研磨. 用电子天平称量董铺岛和国家标准土壤样品 (GBW07408) 质量, 将配制不同已知浓度的氯化铬溶液分别加入样品中充分搅拌, 经烘干、研磨后由压片机在 10 MPa 压强下压制成形, 样品为圆饼形 (直径: 30 mm, 厚度: 3 mm).

3. 实验结果与讨论

3.1. 分析谱线的选择

实验中记录土壤样品在 240—850 nm 波长范围内的激光等离子体发射光谱, 铬元素的原子谱线比较丰富, 在 420—430 nm 之间有三重线 425.435, 427.480, 428.972 nm. 由于土壤中 Ti 元素的谱线较丰富, 其中铬元素的原子谱线 CrI: 427.480 和 428.972 nm 受到 Ti 元素的干扰较大, 而 CrI: 425.435 nm 谱线受到干扰较小, 因此选择该谱线作为分析线. 图 2 给出了被测样品在 424—430 nm 波段内的光谱. 其中铁元素在 425 nm 附近的原子谱线为 FeI: 425.079 nm. 图 3 给出同种土壤类型, 三种不同铬元素浓度的土壤样品中 FeI: 425.079 nm 谱线的强度. 由于铬元素是土壤的微量元素, 而铁元素

是土壤的基体元素, 铬元素浓度的微小变化对铁元素浓度的影响较小, 所以铁元素的谱线强度基本保持不变. 因此, 本实验中选取 FeI: 425.079 nm 谱线作为内标线.

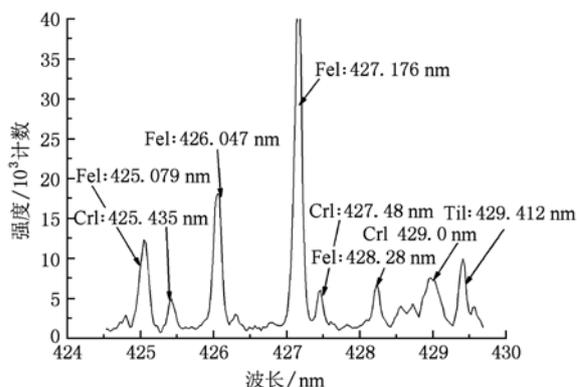


图 2 土壤样品在 424—430 nm 波长范围内的激光等离子体发射光谱

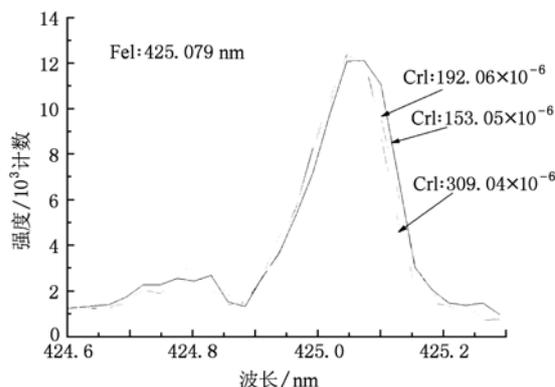


图 3 土壤样品在 424.6—425.3 nm 波长范围内的激光等离子体发射光谱

3.2. 定量分析

根据激光等离子体发射机理, 谱线强度与样品中被激发元素原子数浓度之间的关系可由下式表述^[13]:

$$I = Ne^{-\frac{E_i}{kT}}$$

其中 I, E_i, k, T 分别表示光谱强度、谱线上能级的能量、波尔兹曼常数、等离子体温度^[14]. 在一定条件下, N 正比于样品中元素的含量 C , 即 $N = AC$, 且 A 为常数. 当样品中元素含量高时, 等离子体中该元素的浓度增大, 存在自吸收现象, 即谱线强度实际正比于 C^b , b 称为自吸收系数. 从上式可以看出强度也受等离子体温度 T 的影响, 当所形成的等离子体

满足局部热平衡时,可以近似认为等离子体的温度保持不变,上式简化为

$$I = aC^b,$$

其中 a 是实验常数,与激光能量、样品的均匀性及几何特性、实验系统的光学效率等有关; b 是分析元素浓度的函数, $b = b(C)$,取值一般为 0.5—1,当等离子体发射光谱的谱线不存在自吸收现象时,即薄等离子体时,可取 $b = 1$,即谱线强度与浓度成正比^[15].图 4 是根据实验数据拟合得到的铬元素定量分析的定标曲线,其中的横坐标是铬元素浓度,纵坐标是铬的(CrI:425.435 nm)谱线强度,根据已做的实验参数选取研究,确定最佳实验条件为延迟时间 $t_d = 1 \mu\text{s}$,探测器门宽 $t_g = 2 \mu\text{s}$,

累加 100 个激光脉冲.表 1 给出土壤样品中铬元素谱线强度测量相对的标准偏差,说明通过累加作用激光脉冲的次数可以减小测量过程中由于光谱的不稳定性对分析精度的影响.根据实验获得的定标曲线,反演得到国家标准样品(GBW07408)中 Cr 的浓度为 71×10^{-6} (标准值为 $(75 \pm 6) \times 10^{-6}$),计算出定量分析结果与标准值的相对误差为 5.3%.根据文献[16]定义,原子谱线附近背景光的标准偏差 σ 的三倍(3σ)与定标曲线斜率 k 的比值为检测极限(limit of detection, LOD),即 $\text{LOD} = 3\sigma/k$.根据图 4 中定标曲线的斜率,以及多次重复测量得到的背景光的标准偏差,计算得到 Cr 元素的检测限为 16.5×10^{-6} .

表 1 土壤样品中铬元素(Cr:425.435 nm)谱线强度 9 次测量的相对标准偏差

样品	元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Ave	RSD/%
GBW07408	Cr:425.435 nm	3098	2757	2658	2343	2487	2587	2576	2666	2579	2639	7.89

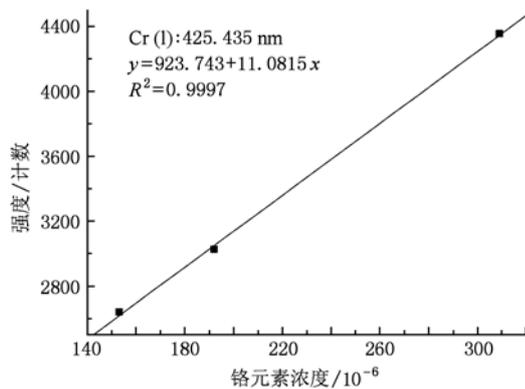


图 4 Cr:425.435 nm 谱线的定标曲线(标准土壤样品)

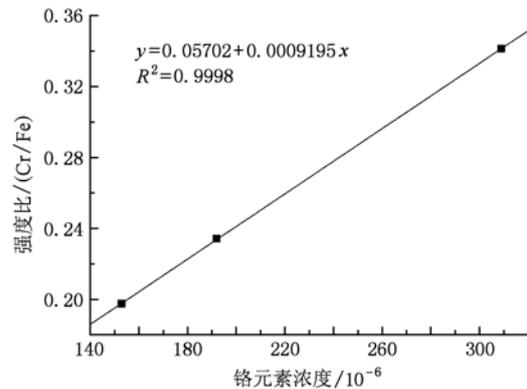


图 5 Cr:425.435 nm 和 Fe:425.079 nm 分析线队得到 Cr 的定标曲线(标准土壤样品)

LIBS 作为无损测量分析技术,激光脉冲能量的起伏性,样品的不均匀性,样品的特性会影响测量的稳定性.通过选择内标元素^[17],计算分析线强度与内标线强度比,以相对强度为纵坐标、分析元素的含量为横坐标,根据 LIBS 的基本原理拟合直线,得到分析元素的定标曲线如图 5 所示,定标曲线中的每条原子谱线强度值是同一条件下重复测量九次的平均值.根据上述内标法的定标曲线反演得到国家标准样品(GBW07408)中 Cr 的含量为 73×10^{-6} ,计算出内标法定量分析结果与标准值的相对误差减小为 2.7%,测量的精度优于前一种定标方法,可见采用内标法可以部分消除测量过程中 LIBS 信号的不稳定性对分析精度的影响.

对配制的合肥西郊董铺岛土壤样品,在与国家标

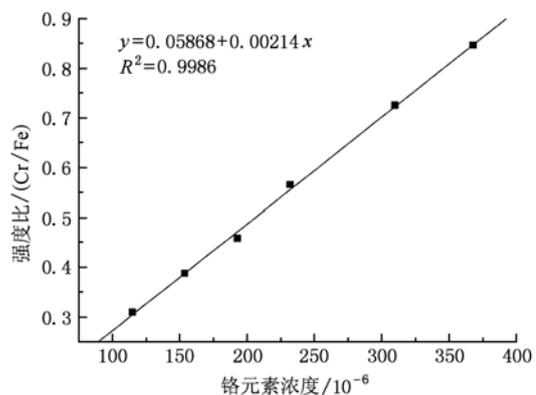


图 6 Cr:425.435 nm 和 Fe:425.079 nm 分析线队得到 Cr 的定标曲线(环境土壤)

准土壤样品相同的实验条件进行实验.对实验数据进

行处理,以分析线强度与内标线强度比为纵坐标、分析元素的含量为横坐标,拟合得到分析元素的定标曲线如图 6 所示. 利用该定标曲线反演得到国家标准土壤样品中 Cr 的含量为 69×10^{-6} ,该定量分析结果与标准值的相对误差变为 8%. 这说明在相同实验条件下,得到的结果仍有一定的偏差. 这是由于两种土壤样品的基体不完全匹配,导致测量结果存在差异,但测量结果仍在标准值范围内,这说明在 LIBS 测量方法中通过做定标曲线来进行定量的可行性.

4. 结 论

本文采用 LIBS 技术对土壤中铬元素的含量进

行了实验研究,从分析线的选取,用铬元素特征谱线强度与浓度之间的定标曲线关系来计算铬元素的浓度,选取铁元素的 FeI:425.079 nm 作出内标线的定标曲线来计算铬元素的浓度等方面进行了分析,得出以下结论:1) 选取铬的(CrI:425.435 nm)特征谱线作为分析线最合适;2) 内标法定量分析的结果与标准值的相对误差最小,说明内标法可以提高测量的精确性;3) 说明在相同的实验条件下,利用相同土壤类型得到的定标曲线进行定量分析是可行的.

感谢中国科学院南京土壤研究所提供的国家标准土壤样品及样品含量数据.

- [1] Andrzej W M, Vincenzo P, Israel S 2006 *Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications* (Cambridge University)
- [2] David A C, Leon J R 2006 *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Cambridge University)
- [3] Baudalet M, Yu J, Jovelet J, Wolf J P, Amodeo T, Frjafon E, Laloi P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 163903
- [4] Mohamed W T Y 2007 *Optics and Laser Technology* **40** 30
- [5] Rosenwasser S, Asimellis G, Bromley B, Hazlerr R, Martin J, Pearce T, Zigler A 2001 *Spectrochim. Acta B* **56** 707
- [6] Anglos D 2001 *Appl. Spectrosc.* **55** 186A
- [7] Arca G, Ciucci A, Palleschi V, Rastelli S, Tognoni E 1997 *Appl. Spectrosc.* **51** 1102
- [8] Zhang W Y, Lin Z X, Song S Y, Chen Y G, Liu X M 2008 *Spectroscopy and Spectral Analysis*. **28** 1003 (in Chinese) [张文艳、林兆祥、宋述燕、陈亚光、刘向明 2008 光谱学与光谱分析 **28** 1003]
- [9] Dudragne L, Adam P, Amouroux J 1998 *Appl. Spectrosc.* **52** 1321
- [10] Multari R A, Foster L E, Cremers D A, Ferris M J 1996 *Appl. Spectrosc.* **50** 1483
- [11] Xu H G, Guan S C, Fu Y X, Zhang X Y, Xu X S, Ji X H, Feng E Y, Zheng X F, Cui Z F 2007 *Chinese Journal of Lasers* **34** 577 (in Chinese) [许洪光、管士成、傅院霞、张先焱、许新胜、季学韩、凤尔银、郑贤锋、崔执凤 2007 中国激光 **34** 577]
- [12] Zhang D C, Ma X W, Zhu X L, Li B, Zu K L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6348 (in Chinese) [张大成、马新文、李小龙、李 斌、祖凯玲 2008 物理学报 **57** 6348]
- [13] Writing group of "Emission Spectral Analysis" 1977 *Emission Spectral Analysis* (Metallurgical Industry Press) (in Chinese) [发射光谱分析编写组 1977 发射光谱分析(冶金工业出版社)]
- [14] NIST *elect ronic database*, at <http://physics.nist.gov//physRefData>
- [15] Li P, Lu J D, Xie C L, Li J, Liu Y, Yu L Y 2007 *Journal of Applied Optics* **28** 756 (in Chinese) [李 娉、陆继东、谢承利、李 捷、刘 彦、余亮英 2007 应用光学 **28** 756]
- [16] Sabsabi M, Cielo P 1995 *Appl. Spectrosc.* **49** 499
- [17] Cui Z F, Zhang X Y, Yao G X, Wang X L, Xu X S, Zheng X F, Feng E Y, Ji X H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4506 (in Chinese) [崔执凤、张先焱、姚关心、汪小丽、许新胜、郑贤锋、凤尔银、季学韩 2006 物理学报 **55** 4506]

Quantitative analysis of chrome in soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy*

Lu Cui-Ping Liu Wen-Qing[†] Zhao Nan-Jing Liu Li-Tuo Chen Dong Zhang Yu-Jun Liu Jian-Guo

(Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Province Laboratory of Environment Optics Monitoring Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 28 April 2010; revised manuscript received 4 June 2010)

Abstract

We quantitatively analyze the content of element Cr in the national standard soil samples by the method of plasma atomic emission spectroscopy, through using Nd:YAG (Wavelength:1064 nm) laser as an excitation source to induce soil plasma in ambient environment of the laboratory. The calibration curve of element Cr is measured by studying the characteristics of laser-induced breakdown spectroscopy of element Cr in soil under optimal conditions. The experimental results demonstrate that the element content $(60\text{--}400) \times 10^{-6}$ and the spectral line intensity are in good linear relation, and the relative standard deviation of element analysis of concentration measurement from the standard value is 7.89%. The relative deviation of the quantitative analytic result from the standard value is 5.3%, and the detection limit of Cr in soil is 16.3×10^{-6} . The relative deviation by the internal standard method is 2.7%, which indicates that the internal standard method can improve the accuracy of the measurement. Using the same type of soil to achieve the calibration curves, the relative deviation by the quantitative analysis is 8%.

Keywords: soil pollution, quantitative analysis, laser-induced breakdown spectroscopy, calibration curve

PACS: 52.50.Jm, 32.30.-r, 42.62.Fi

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 60908018), the Key Projects of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. kzcx1-yw-06-01), the Program of Science and Technology of Anhui Province, China (Grant No. 083H3b1581), the Director Fund (Grant No. 073H371141).

[†] Corresponding author. E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn