

# 基于飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱 探测土壤重金属Cr元素含量\*

高勋<sup>1)2)†</sup> 杜闯<sup>1)</sup> 李丞<sup>1)</sup> 刘潞<sup>1)</sup> 宋超<sup>3)</sup> 郝作强<sup>1)</sup> 林景全<sup>1)</sup>

1)(长春理工大学理学院, 长春 130022)

2)(长春新产业光电技术有限公司, 长春 130103)

3)(长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

(2013年9月28日收到; 2013年11月29日收到修改稿)

本文基于飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱对土壤重金属Cr元素含量进行了实验研究. 利用荧光法对等离子体丝的长度进行测量, 给出了在不同焦距聚焦透镜作用下土壤中Cr425.5 nm的谱线强度空间分布, 实验给出了Cr元素的定标曲线. 实验结果表明, 土壤中Cr元素浓度分析测量的相对标准偏差小于5%, 土壤中重金属Cr元素的检测极限为7.85 ppm. 表明飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱技术在土壤重金属Cr元素含量的定量探测方面是完全可行的.

**关键词:** 飞秒激光成丝, 击穿光谱, 重金属Cr, 探测限

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.095203

## 1 引言

随着人类社会的发展, 大量工业生产及生活产生的重金属废物造成了土壤重金属污染, 并且近几年土壤重金属污染日趋严重, 对土壤重金属污染检测成为了环境科学研究的热点. Alexande等<sup>[1]</sup>应用激光诱导击穿光谱技术成功检测到了土壤中As, Cd, Cr, Hg, Pb和Zn等重金属元素. Pandhijia等<sup>[2]</sup>应用LIBS技术以自由定标模型对土壤中的环境污染物进行了定量检测. 鲁翠萍等<sup>[3]</sup>根据土壤中Cr的LIBS分析谱线, 测定了Cr元素的定标曲线. 研究表明<sup>[4-6]</sup>LIBS方法避免了将土壤准备、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, 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.

但研究发现<sup>[7-10]</sup>激光聚焦透镜到样品表面的距离对激光诱导击穿光谱强度有较大影响, 在对样品进行原位快速探测时, 激光诱导等离子体会由于样品表面不平整而不稳定, 因此在实验过程中需要实验优化, 从而给实用化带来困难. 飞秒激光脉冲在空气中传输形成长距离的等离子体丝<sup>[11,12]</sup>, 由于光学钳箍效应, 等离子体丝内激光功率密度稳定在大约 $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , 近似为一恒定值. 因此利用飞秒激光等离子体丝辐照土壤样品开展重金属元素探测可消除激光聚焦透镜到样品表面间的相对距离对激光诱导击穿光谱强度的影响, 则样品表面不平整带来的击穿光谱强度不稳定问题可以解决<sup>[13-17]</sup>.

本文以kHz飞秒激光脉冲在空气中聚焦形成的等离子体丝为光源, 开展了飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱对土壤重金属Cr元素含量进行了探测. 基于购买的标准土壤样品, 配制了5种不同Cr

\* 国家自然科学基金(批准号: 11074027, 61178022, 11211120156)、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@163.com](mailto:lasercust@163.com)

浓度的试样, 实验给出了Cr元素的定标曲线, 对实验中存在的实验误差进行了分析.

## 2 实验装置

用于土壤重金属Cr元素含量探测的飞秒激光等离子体丝 LIBS 实验装置图如图 1 所示. 中心波长 800 nm, 脉宽 50 fs, 重复频率 1 kHz 的飞秒激光器 (Libra-Usp-He, 美国 Coherent) 输出的激光脉冲经熔石英透镜  $L_1$  (焦距 1000 mm) 聚焦空气后产生电离通道, 形成长距离的飞秒激光等离子体丝, 飞秒激光等离子体丝作用于土壤样品表面, 产生激光诱导等离子体向外辐射等离子体光谱. 在垂直于

激光等离子体丝方向上放置熔石英透镜  $L_2$  (焦距 75 mm) 收集土壤等离子体发射光谱, 耦合到光纤探头进入配有 ICCD 探测器 (PI MAXII,  $1024 \times 256$  像素) 的光栅光谱仪 (Spectra Pro500i, 美国 PI 公司), 狭缝宽度 30  $\mu\text{m}$ , 光谱响应范围 200—900 nm, 光谱分辨率 0.05 nm @ 光栅刻线  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . ICCD 探测光谱信号由飞秒激光器进行触发, ICCD 的开门时间和门宽由光谱仪的操作软件设置. 土壤样品置于旋转步进电机上, 使不同的激光等离子体丝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  $^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度 25%.

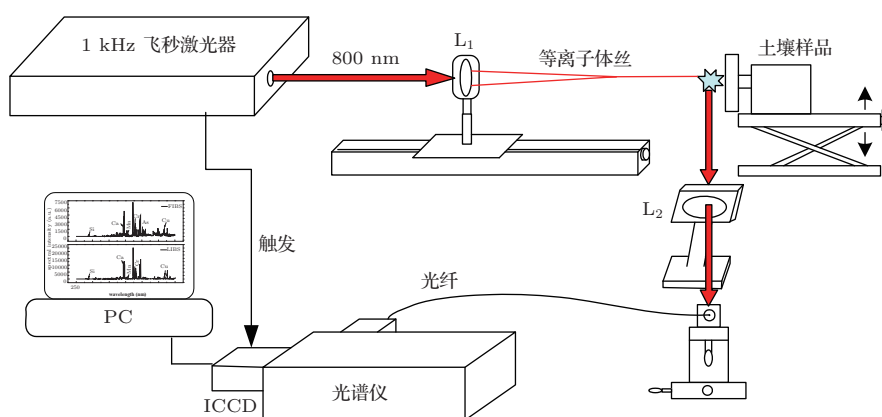


图 1 飞秒激光等离子体丝 LIBS 实验装置图

实验用的土壤样品是以中国标准物质网购买的标准土壤样品 (编号 GSF-1, 其中 Cr 元素浓度为 80 ppm) 为基准, 每 10 g 标样中加入不同质量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (纯度为 99%) 粉末, 经研钵研磨 3 h 使  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末均匀掺杂, 然后在 20 MPa 压力下压制 15 min, 得到 1—4 号样品 (直径 30 mm, 厚 2.5—3.5 mm). 其中 Cr 元素具体浓度见表 1 所示.

表 1 制备的标准土壤样品及其 Cr 元素的含量

加入 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{mg}$	Cr 元素浓度/ppm	
1 号	23.2	1647
2 号	15.6	1134
3 号	8.4	648
4 号	5.5	452
5 号	0	80

## 3 实验结果与讨论

飞秒激光脉冲经焦距为 1000 mm 的平凸透镜聚焦电离空气后形成的飞秒等离子体丝向外辐射

出 NI337 nm 荧光光谱, 利用 NI337 nm 荧光光谱强度测量等离子体丝长度. 飞秒激光脉冲能量 1.5 mJ 作用下等离子体丝内不同空间位置向外辐射的 N337 nm 谱线强度变化如图 2 所示. 从图中可知 N337 nm 荧光光谱在距离透镜 950—1030 mm 范围内具有较强的谱线强度, 因此荧光法测量形成的等离子体丝的长度约为 80 mm.

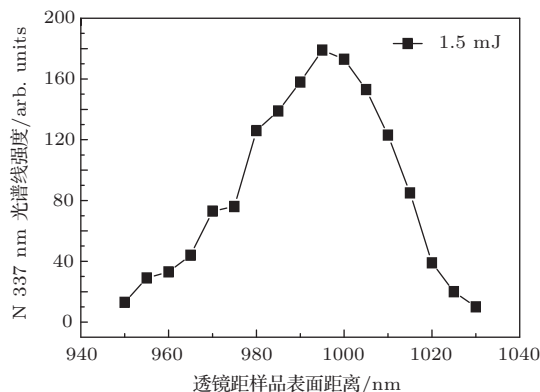


图 2 飞秒激光等离子体丝内不同空间位置 N 337 nm 谱线强度变化

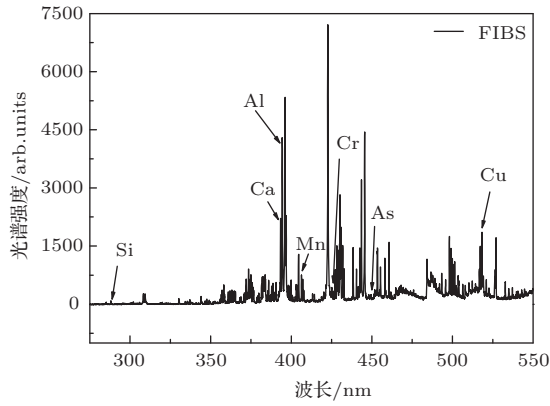


图3 土壤样品的FIBS谱线

将5号土壤样品放置在激光脉冲能量1.5 mJ形成的等离子体丝中, ICCD门宽为1 μs, 探测延时为415 ns条件下得到飞秒激光等离子体丝诱导击穿标准土壤样品(5号样品)的光谱图(FIBS)如图3所示, 在250—550 nm范围内探测到标准土壤中所含的元素谱线(Cr, Si, Ca, Al, As, Cu, Mn等). 由于土壤中Cr含量为80 ppm, 因此CrI425.50 nm谱线强度较弱. 在FIBS中探测到As II 449.48 nm谱线, 这是因为飞秒激光成丝过程中的空气等离子体对土壤等离子体元素粒子有再激励的作用, 使土壤等离子体中的离子谱线的存在时间增加, 因此探测到高价离子谱线的存在.

经焦距1000 mm透镜形成的等离子体丝和短聚焦情况(焦距  $F = 150$  mm)击穿土壤样品不同空间位置处Cr425.50 nm谱线强度变化如图4所示. 在短聚焦情况(焦距  $F = 150$  mm)下Cr425.50 nm最大谱线强度在几何焦点位置, 在135—160 mm范围内具有较强的LIBS光谱信息. 而1000 mm聚焦形成的激光等离子体丝击穿得到的Cr425.50 nm谱线强度而言, 在960—1020 mm范围内均可获得较强的FIBS信号, 但最大FIBS信号出现在透镜焦点附近. 主要原因是由于等离子体丝具有“光学钳箍”效应, 飞秒激光等离子体丝内激光功率密度保持不变, 这使Cr425.50 nm谱线强度在等离子体丝中间区域范围内的强度较强, 而不仅局限于透镜几何焦点附近. 从实验中还可看出Cr425.50 nm谱线强度在等离子体丝975.5 mm位置出现另一极大值, 这是由于等离子体丝诱导击穿的空气等离子体对土壤等离子体的耦合增强因素造成的[18]. 通过对比不同焦距情形下的Cr425.50 nm的谱线强度空间分布, 相对于纳秒激光诱导击穿光谱技术而

言, 可知飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱技术(filament-induced breakdown spectroscopy, FIBS)对样品与透镜之间的相对距离依赖性较弱, 从而克服了样品与透镜之间的相对距离对击穿光谱强度的影响.

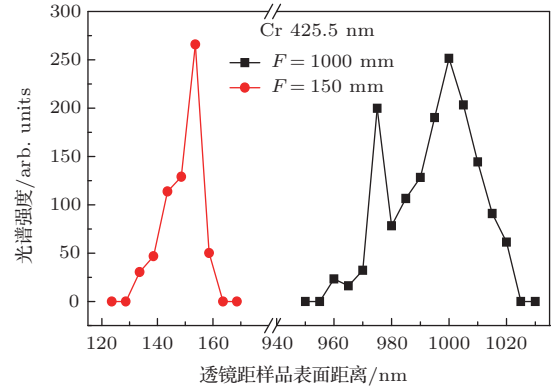


图4 不同焦距情形下Cr425.5 nm谱线强度的空间演化

土壤中Cr元素含量增加, 获得的FIBS光谱谱线强度随之增加. 图5是在飞秒激光等离子体丝条件下得到的Cr元素的FIBS定标曲线, 直线型拟合优度  $R^2$  值为0.973. 根据文献[3]中的公式  $LOD = \frac{3\epsilon}{d}$  计算FIBS的检测极限, 其中  $\epsilon$  为同一实验条件下多次采集的空白信号425.7 nm的标准偏差,  $d$  是FIBS定标曲线的斜率. 实验中在同一实验条件下重复十次实验. 得到425.7 nm谱线强度的相对标准偏差  $\epsilon = 5.12\%$ , FIBS定标曲线的斜率  $d = 0.01913$ , 计算得到土壤中重金属Cr元素的检测极限为8.03 ppm. 根据实验得到的定标曲线, 误差范围均小于5%, 表明FIBS技术的精度较高, 在土壤重金属Cr元素含量的定量探测方面是完全可行的.

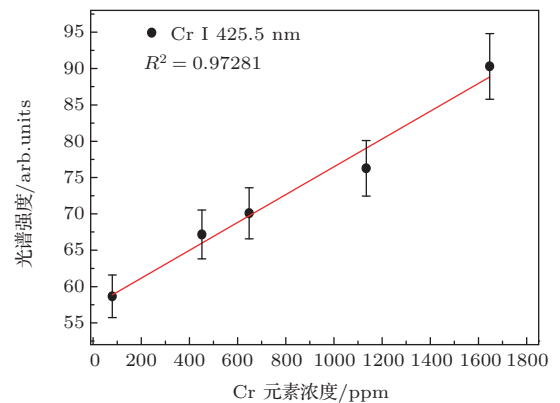


图5 FIBS的定标曲线, 误差范围5%

## 4 结 论

本文基于飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱对土壤重金属Cr元素含量进行了实验研究. 利用荧光法对等离子体丝的长度进行测量, 给出了在不同焦距聚焦透镜作用下土壤中Cr425.5 nm的谱线强度空间分布. 实验还给出了Cr元素的定标曲线, 在激光重复频率为1 kHz时得到土壤中重金属Cr元素的检测极限为8.03 ppm. 实验结果表明, 相对于普通LIBS技术而言, 具有光学钳箍效应的FIBS技术克服了激光能量抖动的束缚, 降低了透镜与样品表面间的相对距离对光谱的影响, 并且具有较高的探测精度, 因此在土壤重金属污染元素含量探测方面具有更广泛的适用性.

## 参考文献

- [1] Alexander D R, Poulain D E, Ahmad M U, Kubik R D, Cespedes E R 1994 *IEEE* **2** 767
- [2] Pandhijia S, Rai N K, Rai A K, Thakur S N 2010 *Appl Phys. B* **98** 231
- [3] 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]
- [4] Dell'Aglio M, Gaudiuso R, Senesi G S, Giacomo A D, Zaccone C, Miano T M, Pascale O D 2011 *Environ Monitor* **13** 1422
- [5] Zheng Z K, Ma X H, Zhao H F, Yu L, Zhang M, Liao Y B 2009 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **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 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **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] Li J, Lu J D, Lin Z X, Gong S S, Xie C L, Chang L, Yang L F, Li P Y 2009 *Optics & Laser Technology* **41** 907
- [8] Zhu D H, Ni X W, Chen J P, Zhang H C 2011 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **31** 319 (in Chinese)[朱德华, 倪晓武, 陈建平, 张宏超 2011 光谱学与光谱分析 **31** 319]
- [9] Dario S J, Lidiane C N, Gabriel G A, Marcos D S G, Paulino F D S, Flavio D O L, Luis G C D S, Francisco J K 2012 *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy* **71–72** 3
- [10] Agnes N, Hao Z Q, Liu J, Tao H Y, Gao X, Sun C K, Lin J Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 074204
- [11] Braun A, Korn G, Liu X, Du D, Squier J, Mourou G 1995 *Opt. Lett.* **20** 73
- [12] Guo K M, Hao Z Q, Lin J Q, Sun C K, Gao X, Zhao Z M 2013 *Chin. Phys. B* **22** 035203
- [13] Chin S L, Xu H L, Luo Q, Theberge F, Liu W, Daigle J F, Kamali Y, Simard P T, Bernhardt J, Hosseini S A, Sharifi M, Mejean G, Azarm A, Marceau C, Kosareva O, Kandidov V P, Akozbek N, Becker A, Roy G, Mathieu P, Simard J R, Chateaufneuf M, Dubois J 2009 *Appl. Phys. B* **95** 1
- [14] Rohwetter P, Yu J, Me'jean G, Stelmaszczyk K, Salmon E, Kasparian J, Wolf J P, Woste L 2004 *Anal. At. Spectrom* **19** 437
- [15] Liu W, Xu H L, Méjean G, Kamali Y, Daigle J F, Azarm A, Chin S L 2007 *Spectrochimica Acta Part B* **62** 76
- [16] Rohwetter P, Stelmaszczyk K, Woste L, Ackermann R, Mehean G, Salmon E, Kasparian J, Yu J, Wolf J P 2005 *Spectrochimica Acta Part B* **60** 1025
- [17] Stelmaszczyk K, Rohwetter P, Mejean G, Yu J, Salmon E, Kasparian J, Ackermann R, Wolf J P, Woste L 2004 *American Institute of Physics* **85** 3977
- [18] Liu Y H, Chen M, Liu X D, Cui Q Q, Zhao M W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 025203 (in Chinese)[刘月华, 陈明, 刘向东, 崔清强, 赵明文 2013 物理学报 **62** 025203]

# Detection of heavy metal Cr in soil by the femtosecond filament induced breakdown spectroscopy<sup>\*</sup>

Gao Xun<sup>1)2)†</sup> Du Chuang<sup>1)</sup> Li Cheng<sup>1)</sup> Liu Lu<sup>1)</sup> Song Chao<sup>3)</sup>  
Hao Zuo-Qiang<sup>1)</sup> Lin Jing-Quan<sup>1)</sup>

1) (*School of science, Changchun university of science and technology, Changchun 130022, China*)

2) (*Changchun new industries optoelectronics technology Co., Ltd, Changchun 130103, China*)

3) (*School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China*)

( Received 28 September 2013; revised manuscript received 29 November 2013 )

## Abstract

In this paper, the element content detection of heavy metal Cr in soil is investigated experimentally by femtosecond filament induced breakdown spectroscopy (FIBS). The plasma filament length is measured using the fluorescence method, and the spatial distribution of Cr 425.5 nm spectral intensity is obtained at lens focal lengths 150 mm and 1000 mm. A calibration curve of the heavy metal element Cr in the soil is obtained based on experimental results. Results demonstrate that the relative deviation of the quantitative analytic result from the standard value is smaller than 5%, and the detection limit of Cr in soil is 7.85 ppm at the laser repetition rate 1 kHz. The femtosecond laser filaments induced breakdown spectroscopy is entirely feasible for quantitative detection of heavy metal element Cr in the soil.

**Keywords:** femtosecond laser filament, laser induced breakdown spectroscopy, heavy metal Cr, limit of detection

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.095203

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074027, 61178022, 11211120156), the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant Nos. 20100168, 20111812, 201215132), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of High Education of China (Grant No. 20112216120006).

† Corresponding author. E-mail: [lasercust@163.com](mailto:lasercust@163.com)