

土壤中铜元素的激光诱导击穿光谱测量分析

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, 中国科学院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, 安徽合肥 230031

摘要 利用 Nd:YAG 脉冲激光器(1 064 nm)作为光源, 以高分辨率、宽光谱段的中阶梯光栅光谱仪和 ICCD 为谱线分离与探测器件, 测量并分析了土壤中铜元素激光诱导击穿光谱特性。以铜的 327.396 nm 特征谱线作为分析线, 在同一浓度下, 固定探测器门宽, 通过调节延迟时间, 得到铜元素的衰变特性, 确定了铜元素的最佳延迟时间为 1.1 μs 。测定不同铜浓度下的特征谱线强度, 表明在低浓度下, 谱线强度随浓度的增加而增大。文章给出了铜元素的定标曲线, 并计算得到铜元素的检测限为 13.36 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词 土壤污染; 重金属; 激光诱导击穿光谱; 激光等离子体

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)11-3132-04

引言

土壤是人类赖以生存的自然资源, 也是人类生态环境的重要组成部分。随着工业化、城市化进程的不断加快, 土壤重金属污染日益严重。据我国农业部全国污灌区土壤污染调查, 在约 140 万公顷的污水灌溉区中, 遭受重金属污染的土地面积占总面积的 64.8%, 其中严重污染的占 8.4%, 中度污染的占 9.7%, 轻度污染的占 46.7%^[1]。由于土壤重金属污染具有移动性较差、滞留时间长且不易被微生物降解等特点, 并可通过食物链等影响人体健康, 所以土壤重金属污染是环境科学学科研究的重点内容之一。

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。它是利用高能脉冲激光聚焦到

样品上, 使样品在瞬间气化成高温、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^[2, 3]。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^[4, 5], 已被用于燃烧、冶金^[6]、艺术品鉴定^[7]、等离子体诊断等领域, 在水污染^[8]、气体痕量元素分析^[9]、土壤污染^[10, 11]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, 且同种基体中不同元素的光谱特性各异。因此, 通过开展不同元素的光谱特性研究将为土壤中重金属污染物的定量分析奠定基础。

本文将以土壤中铜元素的特征分析与定量测量为例, 利用脉冲激光作为光源, 并以高分辨率、宽光谱范围中阶梯光栅光谱仪和 ICCD 为谱线分离与探测器件, 对土壤中的铜元素进行 LIBS 实验测量与分析研究。

1 实验装置

实验系统原理框图如图 1 所示, 采用 1 064 nm 波长的 Nd:YAG 激光器为光源, 单脉冲能量 165 mJ, 脉冲宽度 6 ns, 激光束经焦距为 100 mm 的透镜聚焦后作用在土壤样品表面, 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

收稿日期: 2009-12-26, 修订日期: 2010-03-28

基金项目: 中国科学院知识创新工程重大项目(kzcx1-yw-06-01), 安徽省科技计划项目(083H3b1581)和所长基金课题项目(073H371141)资助

作者简介: 鲁翠萍, 女, 1983 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士生 e-mail: cplu@aiofm.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

范围为 200~935 nm, 分辨率 0.1 nm, 探测器为 ICCD(iStar 型, 英国 Andor 公司), 像素 1 024×1 024。样品置于旋转速率为 5 r·min⁻¹ 工作台上, 以保证样品测量的均匀性。

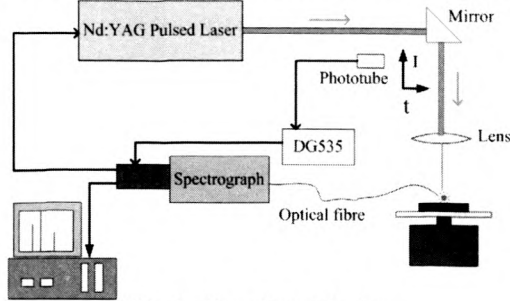


Fig. 1 Experimental setup

实验中的土壤样品来自合肥西郊董铺岛, 经过杂质去除、自然风干、研磨, 并用电子天平称其质量。将所配制已知不同浓度的硫酸铜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, 样品为圆饼型(直径: 30 mm, 厚度: 3 mm)。

2 实验结果与分析

2.1 光谱测量

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, 铜元素的原子谱线主要分布在 280~330 nm 之间, 主要有 282.436 9, 296.116 5, 301.083 9, 310.860 5, 324.754 和 327.396 nm。其中灵敏度较高的两根谱线分别是 324.754 和 327.396 nm, 具有较大的谱线发射强度。图 2 给出了被测样品在 320~330 nm 波段内的光谱。

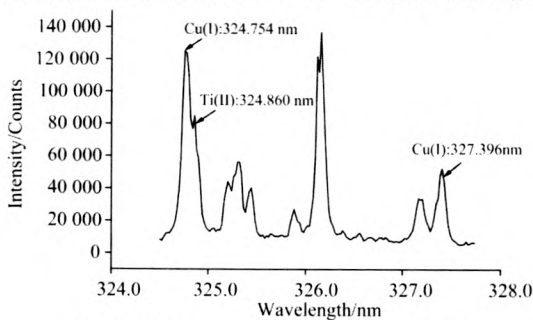


Fig. 2 Plasma emission spectrum of soil

由图 2 可以看出, 铜元素在波长 327.396 nm 处的特征发射谱线比较清晰, 并且受土壤基体元素的特征谱线干扰较小; 而在 324.754 nm 处的特征发射谱线右边存在钛的(Ti(II): 324.86 nm)特征谱线, 这条谱线对铜的特征谱线干扰较大, 且其强度也较大。由于每种元素特征谱线随时间的衰减特性不同, 实验过程中通过设置不同的延迟时间将这两条谱线分开。设置延迟时间为 1.15 和 0.7 μs, 得到的谱线如图 2 和图 3。分析图 2 和 3 和实验过程得到当延迟时间大于 1.1 μs 时, 铜和钛的谱线可分辨开。故实验中优先选取铜的(Cu: 327.396 nm)特征谱线, 若选取铜的(Cu(I): 324.754 nm)特征谱线进行分析, 须将延迟时间设置大于 1.1 μs。

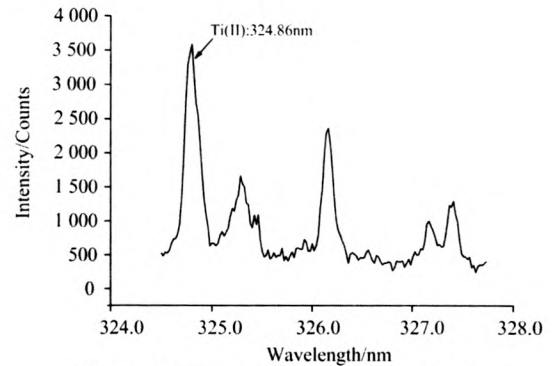


Fig. 3 Plasma emission spectrum of soil sample at 700 ns delay time

2.2 特性分析

根据激光等离子体发射光谱形成机制, 首先高能量的激光加热并蒸发少量的样品, 产生电子并通过加速运动互相碰撞将能量转移给原子, 等离子体温度上升至几千度从而产生更多的带电离子; 接下来韧致辐射与电子-离子复合导致宽带发射, 主要为等离子体中各元素的电离形成的连续背景谱线, 该过程需几百纳秒; 形成等离子体中各元素的原子发射谱线, 谱线强度与元素浓度成正比, 该过程持续几微秒。由上述形成机制看出, 连续背景辐射在初始阶段很强, 把表征原子谱线湮没, 随着时间的推移, 连续背景谱线和特征谱线都迅速衰减, 但由于特征谱线衰减的速度较慢, 从而通过选择恰当的延迟时间, 得到信噪比好、测量更精确的特征谱线。由于每种元素的衰减特性不同, 从而需通过实验确定每

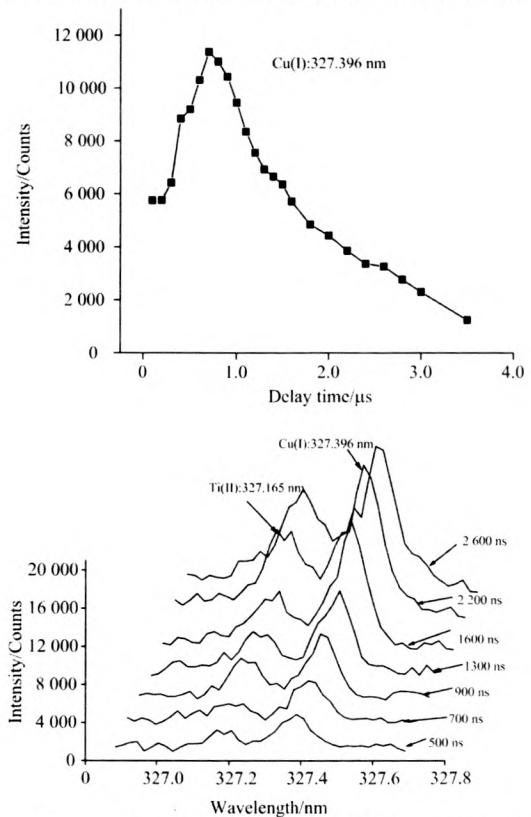


Fig. 4 Decay characteristic for Cu 327.396 nm spectral line

种元素的最佳延迟时间。图 4 给出不同延迟时间下,铜的(Cu(I); 327.396 nm)特征谱线的强度值。

由图 4 的谱线衰减特性得到铜元素的信号强度在延迟时间为 0.7 μs 时达到最大值,在 0~0.7 μs 之间强度随时间的增加而增大,之后强度随时间成指数衰减,这与等离子体信号的产生湮灭过程是一致的。

谱线的信噪比随时间的衰减变化如图 5 所示。信噪比随着时间的推移先增加后减小,这是因为等离子体产生的初始阶段,连续谱线较强,逐渐离子、原子谱线增强,使得谱线的信噪比增大,随着延迟时间增大,原子谱线强度减小,从而信噪比逐渐减小。从图 5 中得到信噪比在 1.4 μs 时达到最大,综合考虑铜元素的谱线特性和实验中探测门宽的选取,确定铜元素的最佳延迟时间为 1.1 μs 。

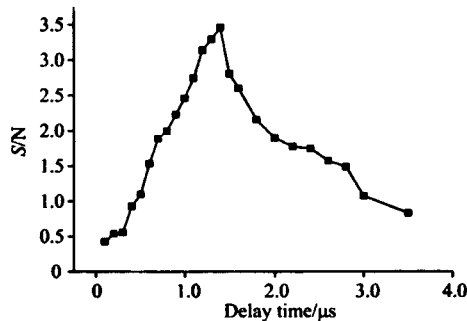


Fig. 5 Relation between SNR and delay time

2.3 定量分析

根据激光等离子体发射机制,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^[12]

$$I = Ne \frac{E_i}{T}$$

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^[13]。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^[14]。

图 6 是根据实验数据拟合得到的铜元素定量分析的定标曲线,其中的横坐标是铜元素浓度,纵坐标是铜的(Cu(I);

327.396 nm)谱线强度,实验参数为 $t_d = 1.15 \mu\text{s}$, $t_g = 1 \mu\text{s}$, 增益为 50, 累加 20 个激光脉冲。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。

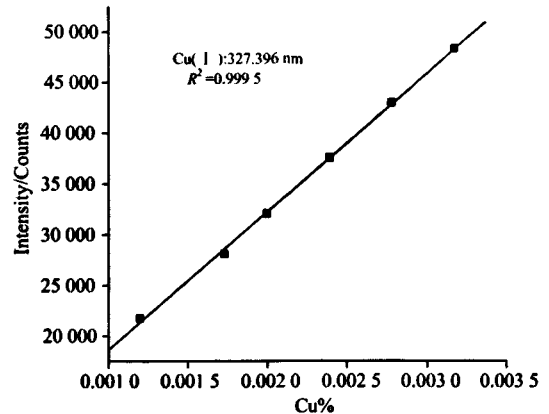


Fig. 6 Calibration curve for Cu 327.396 nm spectral line

根据国际应用化学会(IUPAC)对检测限给出地如下规定^[15]

$$C_L = \frac{KS_b}{M}$$

式中: S_b 为对空白对象多次测量的标准偏差,在光谱化学分析法中为背景信号的标准偏差; M 为灵敏度,光谱化学分析法中为光谱强度对浓度的变化率; K 为一定置信水平确定的次数,对于光谱化学分析方法一般 $K = 3$ 。

采集 Cu 特征谱线 327.396 nm 附近 327.55~327.05 nm 范围内的信号,扣除信号的背景值,计算得到最小的标准偏差 $S_b = 60.77$ (光子数)。

从图 6 拟合的定标曲线得到, $M = 13645200$, 从而计算出 $C_L = 13.36 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 即铜元素的检测限为 $13.36 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3 结论

本文用 LIBS 技术对土壤中铜元素进行了实验研究,从分析线的选取,铜元素的衰减特性、浓度对特征谱线 LIBS 信号的影响等方面进行了分析,得出以下结论: (1) 选取铜的(Cu(I); 327.396 nm)特征谱线作为分析线最合适; (2) 土壤中铜元素的最佳延迟时间是 1.1 μs ; (3) 根据谱线强度与浓度的关系,建立定标曲线,得到铜元素的最低检测限为 $13.36 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

激光诱导击穿光谱技术是一项正在发展中的微量元素的定量分析技术,但与分析方法相比,在检测限和检测结果的重复性方面仍存在一定的差距。

参 考 文 献

- [1] CUI De-jie, Zhang Yu-long(崔德杰, 张玉龙). Chinese Journal of Soil Science(土壤通报), 2004, 35: 367.
- [2] Andrzej W Miziolek, Vincenzo Palleschi, Israel Schechter. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS): Fundamentals and Applications. Cambridge University, 2006.

- [3] David A Cremers, Leon J Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Cambridge University, 2006.
- [4] Baudalet M, Yu J, Jovelet J, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 89: 163903.
- [5] Mohamed W T Y. Optics & Laser Technology, 2007, 40: 30.
- [6] Rosenwasser S, Asimellis G, Bromley B, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2001, 56: 707.
- [7] Anglos D. Appl. Spectrosc., 2001, 55: 186A.
- [8] Arca G, Ciucci A, Palleschi V, et al. Appl. Spectrosc., 1997, 51: 1102.
- [9] Dudragne L, Adam P, Amouroux J. Appl. Spectrosc., 1998, 52: 1321.
- [10] Multari R A, Foster L E, Cremers D A, et al. Appl. Spectrosc., 1996, 50: 1483.
- [11] XU Hong-guang, GUAN Shi-cheng, FU Yuan-xia, et al(许洪光, 管士成, 傅院霞, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2007, 34: 577.
- [12] Writing group of Emission Spectral Analysis(发射光谱分析编写组). Emission Spectral Analysis(发射光谱分析). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 1977.
- [13] NIST Electronic database, at <http://physics.nist.gov/physRefData>.
- [14] LI Pin, LU Ji-dong, XIE Cheng-li, et al(李 婷, 陆继东, 谢承利, 等). Journal of Applied Optics(应用光学), 2007, 28: 756.
- [15] Fona J Wallis, Bruce L Chadwick, Richard J S. Applied Spectroscopy, 2000, 54(8): 1231.

Measurement and Analysis of Copper in Soil 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, Chinese Academy of Sciences, Anhui Province Laboratory of Environment Optics Monitoring Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract The present paper analyzed the characteristics of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of metal element Cu in soil using the Nd⁺ YAG (wavelength: 1 064 nm) laser as the excitation source, where the spectral signals were detected by the highly resolved and wide spectral echelle spectrograph and intensified charge coupled device (ICCD). The time evolution of the characteristic spectral line of Cu was obtained by changing the delay time of ICCD at the same concentration and the gate of ICCD with wavelength of 329.396 nm of Cu as the characteristic spectral line, from which the best delay time 1.1 μs was found. By measuring the intensities of the characteristic spectral line with different Cu concentrations, it was demonstrated that the intensities of the spectral line increased with the concentration of Cu under the condition of low concentration. From the results the LIBS calibration curve of Cu was obtained, and by fitting calculation the detection limit of Cu in soil at 13.36 μg · g⁻¹ was obtained.

Keywords Soil pollution; Heavy metal; Laser-induced breakdown spectroscopy; Laser plasma

(Received Dec. 26, 2009; accepted Mar. 28, 2010)

* Corresponding author