

激光诱导击穿光谱技术测定土壤中元素 Cr 和 Pb

陈金忠, 白津宁, 宋广聚, 孙江, 魏艳红

(河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要: 为了检验激光诱导击穿光谱技术对物质成分的检测能力, 采用 Nd:YAG 激光器在优化实验条件下激发产生土壤等离子体, 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 和 Pb。实验中绘制了以 Fe 原子谱线为内标、分析谱线背景为内标以及没有内标的 3 种情况下的元素定标曲线, 并确定了方法的精密度和检出限。结果表明, 3 种情况下分析元素 Cr 的相对标准偏差分别为 5.85%、26.48% 和 33.10%, 元素 Pb 的相对标准偏差分别为 5.42%、22.78% 和 38.66%, 证明采用内标法可以明显提高测量精度。用 Fe 谱线为内标时得到的元素 Cr 和 Pb 的相对检出限分别为 $3.50 \times 10^{-3}\%$ 和 $57.90 \times 10^{-3}\%$, 满足微量元素分析要求。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 定量分析; 土壤; 内标法

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)04-0947-04

Determination of Cr and Pb in soil by laser-induced breakdown spectroscopy

Chen Jinzhong, Bai Jinning, Song Guangju, Sun Jiang, Wei Yanhong

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: To examine the capability of laser-induced breakdown spectroscopy on detection, soil plasma was deduced using Nd: YAG laser under optimal conditions, and then the content of element Cr and Pb in the national standard soil samples was analyzed by the method of plasma atomic emission spectrometry. The calibration curves were respectively drawn with Fe atomic spectral line, spectral lines background and nothing as internal standard. The precision and detection limit of the method were established. The results demonstrate that the values of relative standard deviation of element Cr are 5.85%, 26.48% and 33.10%, and the corresponding values of Pb are 5.42%, 22.78% and 38.66% respectively under these three conditions, which indicates that the internal standard method can improve the precision of the measurement. The detection limits by Fe atomic line as internal standard are $3.50 \times 10^{-3}\%$ for Cr and $57.90 \times 10^{-3}\%$ for Pb, which meets the requirements of trace element analysis.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; quantitative analysis; soil; internal standard method

收稿日期: 2012-08-11; 修订日期: 2012-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(10804025); 河北省自然科学基金(A2006000951)

作者简介: 陈金忠(1954-), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事激光等离子体光谱技术方面的研究。Email: chenjinzhongcn@126.com

0 引言

土壤污染,尤其是重金属污染引发了粮食生产安全问题,给人们的生活带来了重大隐患,威胁到了人的健康。因此,受污染土壤元素成分的检测已经成为了环境保护和土壤学工作者的研究热点之一。常规的土壤成分测定方法有化学分析法、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等,虽然测量准确,但是样品预处理手续繁琐,完成分析耗费时间长,运行成本高。由激光技术和光谱分析技术相结合发展起来的激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种新型的物质成分检测方法,它无需复杂的样品预处理,所用仪器设备简单,分析速度快,运行成本低,可以实现远程探测等优点,已经应用于地质分析^[1-2]、冶金工业^[3]、生物医学^[4]等领域,在土壤^[5]、水体^[6]、气体^[7]等环境样品成分检测方面也有着广阔的应用前景。

然而,提高这种检测方法的准确度和精密度,降低分析检出限,是需要认真研究的课题,对于顺利分析土壤中低含量元素尤为重要^[8]。文中采用 LIBS 技术,通过分析土壤样品中重金属元素 Cr 和 Pb,研究对比了以 Fe 原子谱线为内标、分析谱线背景为内标以及无内标的 3 种情况下 LIBS 方法的准确度和精密度。

1 实验

1.1 实验原理与装置

由纳秒脉冲激光器输出的高能量激光经过透镜聚焦至样品表面,所产生的局部高温使样品表面一小部分瞬间气化,形成高温高密度等离子体。通过探测等离子体的原子发射光谱的特征谱线可以分析待测物质的元素成分,并由谱线强度计算得出相应元素的含量。实验装置如图 1 所示,主要由激光器、光

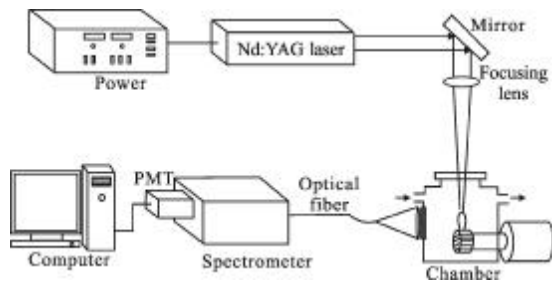


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of LIBS experimental setup

谱仪和数据采集与处理系统组成。

1.2 工作条件

为了获得强度大、噪声低的激光等离子体发射光谱,提高 LIBS 方法的准确度和精密度,实验采用的优化条件是:激光波长 1064 nm,输出能量 200 mJ,脉冲宽度 10 ns,重复频率 15 Hz;激光束用 $f=100$ mm 的石英透镜聚焦于样品上,焦点位于样品表面以下 6 mm 处。圆片形土壤样品被固定在由马达带动的旋转架上以 163 rps 匀速转动,保证对样品的激发条件稳定。激光诱导等离子体在大气压力下的 Ar 环境气氛中形成。

1.3 样品制备

实验用样品是国家标准土壤粉末(GBW07411),其中元素 Cr 含量为 $5.96 \times 10^{-3}\%$,Pb 含量为 0.27%。按照光谱定量分析方法中标准加入法的原理,分别在样品中加入 Cr_2O_3 和 PbO 光谱纯试剂,配制成 Cr 标称含量分别为 $5.96 \times 10^{-3}\%$ 、 $8.94 \times 10^{-3}\%$ 和 $11.9 \times 10^{-3}\%$ 以及 Pb 标称含量分别为 0.54%、0.67% 和 0.81% 的标准系列。为了改善激光光谱质量,以 10% 的 CsCl 作为样品添加剂^[9]。

样品制备过程:将配制好的土壤粉末样品放入玛瑙钵中研磨均匀,加入适量的饱和蔗糖溶液作为黏合剂,混匀后用 FW-4A 型粉末压片机压制成直径为 13 mm,厚度为 8 mm 的圆片状样品,压制条件是在 16 MPa 压强下保持 5 min。成形样品放入 GZX-9070MBW 数显鼓风干燥箱中 60 °C 下烘干备用。

2 结果与讨论

2.1 校正曲线

激光输出稳定性欠佳以及样品的不均匀性等,造成了激光诱导等离子体辐射再现性较差,致使分析结果精度偏低。为了提高光谱定量分析的准确度和精密度,选择样品中某种元素的一条光谱线作为内标线,绘制强度比(分析线强度比内标线强度)与元素含量的关系曲线作为校正曲线,能够在很大程度上消除等离子体辐射波动对分析结果的影响。根据内标法原理,由选择的分析线和内标线组成的分析线对,应该符合波长相近、激发电位相近、无自吸、无干扰、背景浅的基本要求。该实验以样品中基体元素 Fe 的发射谱线作为内标线,选定的待测元素 Cr

的分析线对是 Cr I 425.433 nm/Fe I 425.079 nm, Pb 的分析线对是 Pb I 405.783 nm/Fe I 405.876 nm。然而,在没有合适内标线可供选择的情况下,也可以用待测元素谱线的光谱背景作为内标。

在采集光谱的过程中,每个样品激发 3 次,光谱数据取平均值。按照研究方案,测量比较了以 Fe 原子谱线为内标、分析线背景为内标和没有内标的 3 种情况下,分别以强度比或分析线净强度 Y 为纵坐标,以待测元素浓度 C 为横坐标所绘制校正曲线如图 2 所示。

从图 2 看出,在没有内标的情况下,光谱线净强度与元素浓度之间线性关系较差,即坐标点距离校正曲线比较远。在图 2(a)中,以 Fe 原子谱线为内标、分析线背景为内标和没有内标的 3 种情况下,元素 Cr 的校正曲线的线性方程分别为 $y=0.0035x+0.18$ 、 $y=0.01x+0.43$ 和 $y=0.03x+0.44$, 相关系数分别是 0.999 42、0.997 18 和 0.976 05;在图 2(b)中,元素 Pb 的校正曲线的线性方程分别为 $y=5.71x+1.46$ 、 $y=6.57x+2.47$ 和 $y=41.22x+14.68$, 相关系数分别是 0.999 37、0.997 24 和 0.996 03。可见,当选用 Fe 光谱线做内标线时,校正曲线的线性相关系数最好,用背景为内标时的次之。这证明,在采用 LIBS 光谱技术分析土壤中元素成分的过程中,利用内标法有利于提高定量分析的准确度和精密度。

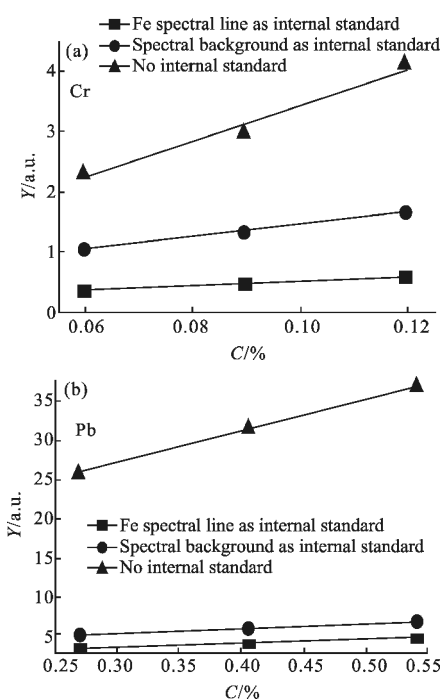


图 2 元素 Cr 和 Pb 的校正曲线

Fig.2 Calibration curves for Cr and Pb

2.2 定量分析结果

2.2.1 准确度和精密度

为了定量评价以 Fe 原子谱线为内标、分析线背景为内标和没有内标的 3 种情况下绘制校正曲线时所得分析结果精密度和准确度,在确定实验条件下做 5 次平行实验^[10-11],测量结果如表 1 所示。

表 1 元素 Cr 和 Pb 在不同校正曲线下的测量结果

Tab.1 Measured result of Cr and Pb elements in different calibration curves

Element	Standard-values	Measured values			Relative error			RSD		
		Fe IS	Background IS	No IS	Fe IS	Background IS	No IS	Fe IS	Background IS	No IS
Cr	0.059 6%	51.18×10 ⁻³ %	42.08×10 ⁻³ %	14.57×10 ⁻³ %	14.12%	29.39%	75.56%	5.85%	26.48%	33.10%
		55.74×10 ⁻³ %	40.45×10 ⁻³ %	15.37×10 ⁻³ %	6.48%	32.14%	74.21%			
		57.61×10 ⁻³ %	38.93×10 ⁻³ %	21.71×10 ⁻³ %	3.33%	34.68%	63.57%			
		51.59×10 ⁻³ %	31.06×10 ⁻³ %	27.76×10 ⁻³ %	13.44%	47.89%	53.42%			
		57.78×10 ⁻³ %	61.66×10 ⁻³ %	31.02×10 ⁻³ %	3.06%	3.45%	47.95%			
Pb	0.27%	255.7×10 ⁻³ %	375.5×10 ⁻³ %	356.0×10 ⁻³ %	5.29%	39.08%	31.87%	5.42%	22.78%	38.66%
		282.1×10 ⁻³ %	252.6×10 ⁻³ %	521.7×10 ⁻³ %	4.48%	6.41%	93.21%			
		249.3×10 ⁻³ %	344.9×10 ⁻³ %	874.9×10 ⁻³ %	7.66%	27.75%	224.03%			
		274.5×10 ⁻³ %	416.6×10 ⁻³ %	373.9×10 ⁻³ %	1.67%	54.29%	38.49%			
		254.3×10 ⁻³ %	482.4×10 ⁻³ %	638.5×10 ⁻³ %	5.82%	78.67%	136.46%			

注: IS 为 internal standard 的缩写

实验结果表明,对于土壤样品中微量重金属元素 Cr 和 Pb 来说,在利用 Fe 原子谱线做内标线的情况下,分析结果的相对误差分别在 3.06%~14.12%和 1.67%~7.66%;RSD 分别是 5.85%和 5.42%,方法的准确度和精密度满足一般定量分析任务要求。另外,以光谱背景做内标的条件下,方法的准确度和精密度要优于没有采用内标的情况。实验测量结果与前边对校正曲线的定性讨论相吻合。

分析认为,在定量分析过程中,激光脉冲能量的不稳定性、第三元素的干扰、样品的不均匀性、等离子体中的化学反应等诸多实验条件不可避免地存在波动^[12],很难保证光谱信号稳定。当选用 Fe 原子谱线做内标线以后,通过测量分析线与内标线的强度之比作为元素浓度的指标,在很大程度上抵消了实验条件波动带来的不利影响,提高了测量的准确度和精密度。

2.2.2 检出限

元素的光谱分析检出限是衡量定量分析方法的一项重要指标,标志着 LIBS 技术定量检测土壤样品中低含量元素成分的能力。计算光谱分析检出限可以采用如下公式^[13]:

$$LOD=K \cdot S_0/S$$

式中: S_0 为对应元素分析谱线背景强度值的标准偏差; S 为校正曲线的斜率; K 为与置信度有关的常数,对于光谱定量分析一般取 K 值为 3,相应的置信度为 99.16%。通过测量图 2(a)和(b)中校正曲线的斜率,以及多次重复测量得到的分析谱线背景强度值的标准偏差,可得到采用 Fe I 425.079 nm 作为内标时元素 Cr 的检出限是 $3.50 \times 10^{-3}\%$ 和采用 Fe I 405.876 nm 作为内标时元素 Pb 的检出限是 $57.90 \times 10^{-3}\%$ 。可见,方法的检测水平达到了万分率或十万分率。

3 结论

实验结果证明,在利用 LIBS 技术进行土壤元素成分检测的过程中,采用内标法可以在一定程度上消除不稳定因素对分析结果的影响,显著提高了 LIBS 技术的检测水平。对于常用的 ICP-AES 等光谱分析方法,可以不用内标法,通过测量分析谱线的净强度就能得到精确的分析结果,但是处理样品手续复杂,而且运行成本高。从对土壤中微量重金属元素 Cr 和 Pb 的测定结果看出,激光诱导击穿光谱技术用于土壤成分检测方法可行,这为土壤环境污染

监测提供了方便快捷的手段。

参考文献:

- [1] Dyar M D, Tucker J M, Humphries S, et al. Strategies for Mars remote laser-induced breakdown spectroscopy analysis of sulfur in geological samples[J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2011, 66(1): 39-56.
- [2] Ma Demin, Ma Yanhua, Shu Rong, et al. Analysis of LIBS feasibility for in situ detection of lunar soil components[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36(5): 656-658. (in Chinese)
- [3] Gupta G P, Suri B M, Verma A, et al. Quantitative elemental analysis of nickel alloys using calibration-based laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Alloys Compd*, 2011, 509(9): 3740.
- [4] Hamzaoui S, Khleifia R, Jaidane N, et al. Quantitative analysis of pathological nails using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique[J]. *Lasers Med Sci*, 2011, 26: 79-83.
- [5] Burakov V S, Ralkov S N, Tarasenko N V, et al. Determination of carbon in soil by laser spectral analysis [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2010, 77(5): 595-608.
- [6] Zhang Qian, Xiong Wei, Cheng Yuqi, et al. Rapid measurement of trace mercury in aqueous solutions with optical-electrical dual pulse LIBS technique [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(2): 521-524. (in Chinese)
- [7] Eseller K E, Yueh F Y, Singh J P. Non-intrusive, on-line, simultaneous multi-species impurity monitoring in hydrogen using LIBS [J]. *Applied Physics B*, 2011, (102): 963-969.
- [8] Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, et al. Quantitative analysis of chrome in soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Phys Sin*, 2011, 60(4): 045206-1-5. (in Chinese)
- [9] Chen Jinzhong, Zhang Linjing, Sun Jiang, et al. Effect of CsCl additive on laser-induced soil plasma radiation [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(4-5): 299-303. (in Chinese)
- [10] Body D, Chadwick B L. Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system. [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56: 725-736.
- [11] Yin Wangbao, Zhang Lei, Wang Le, et al. Research on accurate measurement of oxygen content in coal using laser-induced breakdown spectroscopy in air environment [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(1): 200-203. (in Chinese)
- [12] Dzyubenko M I, Kolpakov S N, Kulishenko D F, et al. Rapid analysis of emission spectra for gold alloys [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2010, 77(2): 279-284.
- [13] Wallis F J, Chadwick B L, Richard J S. Analysis of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(8) : 1231-1235.