

doi:10.3969/j.issn.1000-0364.2019.04.014

土壤中铜元素的激光诱导击穿光谱测量分析

王 莉, 傅院霞, 徐 丽, 宫 昊, 杨 浩

(蚌埠学院理学院, 蚌埠 233030)

摘要: 本文采用波长为 532 nm 的 Nd:YAG 单脉冲纳秒激光器诱导激发土壤(样品土壤来自蚌埠学院校园), 并分析测量了土壤中铜元素的激光诱导击穿光谱特性。以铜元素的特征谱线 Cu(393.3 nm)作为分析线, 优化了实验参数增强型光电耦合器件(ICCD)门宽, ICCD 门延迟对等离子体信号的影响, 并在优化后的实验条件下测量分析了土壤中的金属元素种类。实验结果表明优化后的实验参数: ICCD 门宽 500ns, ICCD 门延迟 500 ns; 在该优化条件下检测到样品土壤中含有金属元素: Fe, Cr, Ca, Mg, Cu, Al, Mn。

关键词: 土壤; 激光诱导击穿光谱; ICCD 门宽; ICCD 门延迟; 铜

中图分类号: O433.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-0364(2019)04-0616-05

Measurement and analysis of copper in soil using laser – induced breakdown spectroscopy

WANG Li, FU Yuan-Xia, XU Li, GONG Hao, YANG Hao

(College of Science, Bengbu College, Bengbu 233030, China)

Abstract: A Nd:YAG nanosecond pulsed laser with 532 nm wavelength was adopted to excite and to induce the breakdown of soil of bengbu college campus, and the characteristics of laser – induced breakdown spectroscopy (LIBS) of metal element Cu in soil were analyzed. Spectral line intensity and signal – to – noise ratio of the Cu plasma were measured. The effects of intensified charge – coupled device (ICCD) gate width and ICCD gate delay on plasma signal were optimized with wavelength of 393.3nm of Cu as the characteristic spectral line. The types of heavy metal elements in soil were measured under the optimized experimental conditions. The experimental results show that the optimized experimental parameters are ICCD gate width 500ns, ICCD gate delay 500ns. Fe, Cr, Ca, Mg, Cu, Al and Mn were detected in the soil samples under the optimized experimental conditions.

Key words: Soil; Laser-induced breakdown spectroscopy; ICCD gate width; ICCD gate delay; Copper

1 引言

2017年1月3日, 国务院印发关于全国土壤规划纲要(2016–2030年), 纲要在第一章第二节中指出^[1], 我国的耕作用地环境质量较差, 工矿业废弃地土壤环境问题突出, 局部地区土壤污染比较严重, 总体土壤环境状况不容乐观。我国土

壤重金属污染已对人类健康和粮食安全造成威胁, 土壤的重金属污染急需治理, 而实现土壤中微量重金属元素的定量检测是治理污染的前提, 因此发展具有高灵敏度、精确度、重复性的土壤中微量重金属元素的定量监测方法是急需解决的科学问题。

激光诱导击穿光谱(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是一种灵敏度高、而且能

收稿日期: 2018-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(11604003); 光电材料科学与技术安徽省重点实验室项目(OMST201703); 蚌埠学院自然科学基金重点项目(2017ZR11zd)

作者简介: 王莉(1987—), 女, 安徽亳州人, 讲师, 主要从事激光光谱及其应用。E-mail: wangli8710@163.com.cn

够快速对物质的成分和含量进行检测分析的技术手段。相较于传统的光谱测量技术, LIBS 技术无需对样品进行预处理就可以实现对多种元素进行在线快速测量分析。LIBS 技术凭借自身独特的优势受到众多国内外学者的关注, 目前其主要应用于环境治理^[2-5]、冶金行业监测^[6-9]、食品安全检测^[10-13]、生物医学^[14-16]等领域。虽然该技术已被广泛用在各大领域, 但是目前 LIBS 技术在分析检测低含量元素时面临提高检测灵敏度的挑战。本文选用铜元素的特征谱线 Cu(393.3 nm)作为分析线, 首先对单脉冲纳秒激光诱导击穿光谱技术的实验参数进行优化, 并在优化后的实验条件下测量分析了蚌埠学院校园内土壤中金属元素的种类, 以了解校园内土壤中重金属元素的情况。

2 实验部分

自建的 LIBS 装置如图 1 所示。其基本组成包括激光器、光谱仪、增强型电荷耦合器件(Intensified Charge Coupled Device, ICCD)、耦合光纤、计算机采集与保存系统。激光为 Nd: YAG 调 Q 脉冲激光二倍频 532 nm 输出, 单脉冲最大输出 120 mJ, 脉冲宽度 8 ns, 重复频率 10 Hz。脉冲激光(Spectra – Physics, LAB170 – 10) 经过焦距为 25 cm 透镜垂直聚焦在样品上, 产生的 LIBS 信号被与样品表面成 45°角, 焦距为 15 cm 的准直透镜收集并耦合到光纤探头, 再由光纤传输到光谱仪(波长范围: 200 – 950 nm 光栅常数为 1200 l/mm, 焦距为 195 mm, 分辨率 0.023 nm)。信号经光谱仪分光后由 ICCD(Princeton, PIMAX1024) 把光信号转变成电信号传输到计算机上, 最后由计算机完成信号的处理。

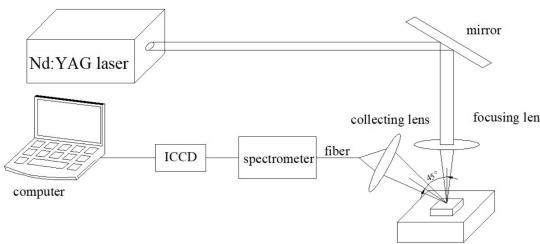


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 LIBS experimental setup

实验中待测土壤样品来自蚌埠学院校园, 收集的待测样品放置在室外自然风干、去除杂质、烘干、碾磨、过筛后再用台式油压机进行碾压成圆柱形。

3 实验结果与分析

为了寻找最优化的实验参数, 实验中以铜元素的特征谱线 Cu(393.3 nm) 为分析对象, 在 392 nm – 396 nm 范围内获得的激光诱导击穿光谱如图 2 所示, 实验条件如下: 能量密度 60 mw、ICCD 门宽 500 ns、ICCD 门延迟 600 ns。

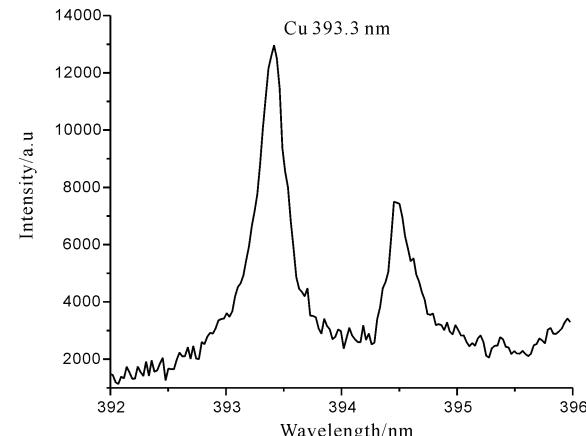


图 2 土壤中 392 nm – 396 nm 范围内的 LIBS 光谱

Fig. 2 LIBS spectra of soil in the range of 392 nm – 396 nm

3.1 门宽的优化选择

实验中利用脉冲延迟发生器(简称 DG535)设置激光器延迟为 782 μs、固定采样门延迟为 500 ns, 激光脉冲能量密度为 60 mw, 改变 ICCD 门宽, 在 200 – 900 nm 范围内获得铜元素的特征谱线的光谱图如图 3 所示。为了找寻合适的门宽, 计算了不同门宽下的光谱信噪比, 结果如图 4 所示。由图 3 可知, 增大取样门宽, 获得的 LIBS 信号强度急剧增大, 当取样门宽增加到 500 ns – 600 ns 时, 增长幅度缓慢; 继续增大取样门宽, 所得谱线的强度逐渐减弱。由图 4 可见取样门宽在 200 ns – 500 ns 之间时, 信噪比逐渐增大, 500 ns 以后信噪比开始降低。综合考虑光谱强度和信噪比, 把门宽设置在 500 ns 时, 光谱信号强度较为稳定, 且保持在较高的谱线强度和信噪比。

3.2 等离子体的时间演化特性

每种元素的特征谱线强度在等离子体辐射的过程中随着时间的演化特性都是不同的, 本文通过研究铜元素的特征谱线 Cu(393.3 nm) 随着时间的演化特性可以确定铜元素的最佳延迟时间。激光入射样品后形成等离子体, 但是在等离子体形成的初始阶段, 特征谱线会被淹没在由于轫致辐射引起的连续背景中。随着时间的推移, 噪声信

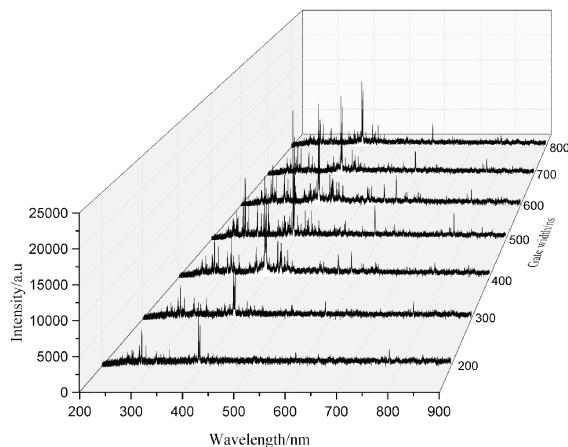


图3 不同 ICCD 门宽下的光谱

Fig. 3 Emission spectral lines of soil with different ICCD gate widths

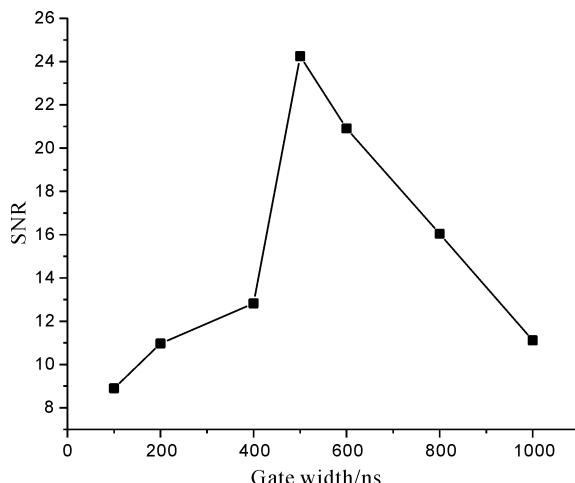


图4 不同 ICCD 门宽下的信噪比

Fig. 4 The signal - to - noise ratios (SNRs) of different ICCD gate widths

号快速衰减，元素的特征谱线逐渐凸显出来并有较高的信噪比。因此我们在实验过程中，利用噪声信号的时间衰减特性，选择了恰当的延时，使原子光谱信号得以优化，以提高信号与噪声信号的强度比(简称 SNR)，获得最佳条件来提高 LIBS 技术分析痕量元素的灵敏度。固定脉冲能量密度为 60 mw，ICCD 取样门宽为 500 ns，ICCD 探测延时从 300 ns 到 1000 ns 范围内变化时，实验测定了不同延时下谱线 Cu 393.30 nm 的强度和信噪比，实验结果分别如图 5 和图 6 所示。分析图 5 可知，ICCD 门延迟为 300 ns 时，信号强度较大，但是噪声也大，随着门延迟向后移动，信号强度在降低，同时噪声也在减弱。从图 6 可知 ICCD 门延迟在 500 ns 时 LIBS 信号的信噪比达到最大值，当继续增大门延迟时，LIBS 信号强度继续减小，同时 LIBS 信号的 SNR 开始减小。当延时大

于 1000 ns 时，很难得到可观测的 LIBS 信号。实验结果表明，LIBS 信号的 SNR 在延时为 500 ns 附近达到最大。由此可知，土壤中铜元素的 LIBS 信号存在特有的时间演化特性，最优化的 ICCD 延迟是 500 ns。

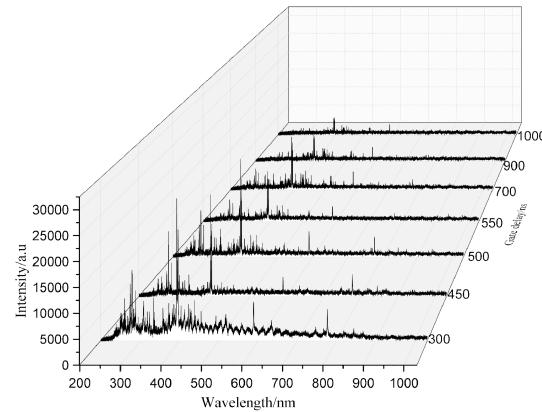


图5 不同 ICCD 门延迟下的光谱图

Fig. 5 Emission spectral lines of soil with different ICCD gate delays

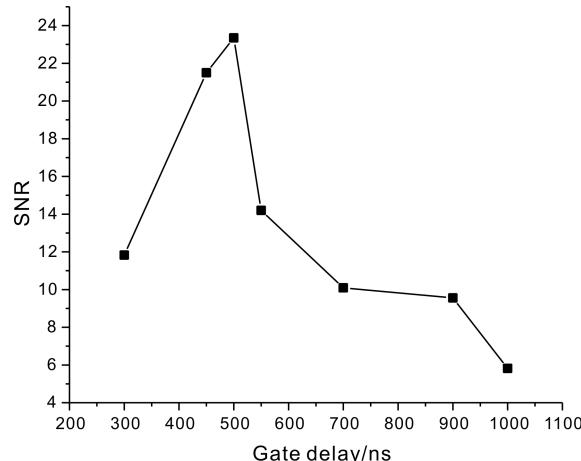


图6 不同 ICCD 门延迟下的信噪比

Fig. 6 The signal - to - noise ratios (SNRs) of different ICCD gate delays

3.3 土壤中金属元素检测分析

在最优化实验条件：ICCD 门宽 500 ns、ICCD 门延迟 500 ns 下，可以检测到土壤中含有 Fe, Mg, Cr, Cu, Mn, Al, Ca 七种金属元素，如图 7、图 8 所示。

4 结 论

本文采用波长为 532 nm 的 Nd: YAG 单脉冲纳秒激光器诱导激发土壤，并分析测量了土壤中铜元素的激光诱导击穿光谱特性。以铜元素的特征谱线铜(393.3 nm)作为分析线，优化了实验参

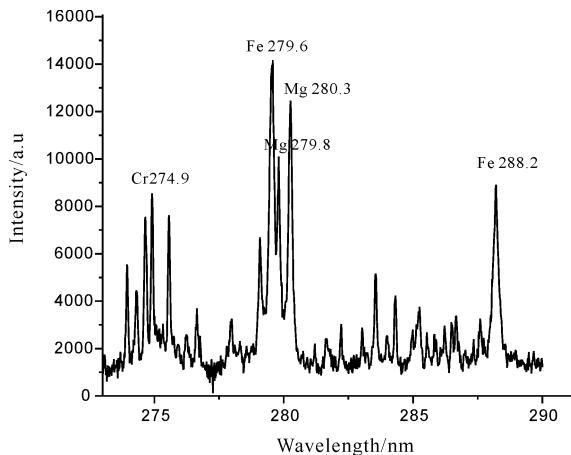


图 7 土壤中 270 nm – 290 nm 范围内的 LIBS 光谱
Fig. 7 LIBS spectra of soil in the range of 270 – 290 nm

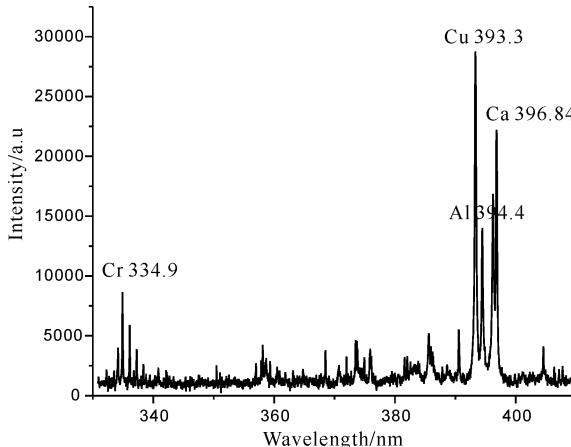


图 8 土壤中 330 nm – 410 nm 范围内的 LIBS 光谱
Fig. 8 LIBS spectra of soil in the range of 330 nm – 410 nm

数 ICCD 门宽, ICCD 门延迟对等离子体信号的影响, 并在优化后的实验条件下测量分析了土壤中的重金属元素种类。实验结果表明土壤中铜元素的最佳 ICCD 门宽 500 ns, 最佳 ICCD 门延迟 500 ns; 在该优化的实验条件下, 可以测得土壤中含有 Fe, Mg, Cr, Cu, Mn, Ca, Al 七种金属元素。LIBS 技术是一种快速检测微量元素的新型手段, 在土壤元素检测和农业相关方面的研究正展现其独特的优势。

参考文献:

- [1] Gu H Y. Quantitative analysis of heavy metal pollutants in soils based on LIBS [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017 (in China) [谷艳红. 土壤重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2017]
- [2] Yu K Q, Zhao Y R, Liu F, et al. Study on soil elements detection with laser – induced breakdown spectroscopy: A Review [J]. *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 2016, 36: 827 (in Chinese) [余克强, 赵艳茹, 刘飞, 等. 激光诱导击穿光谱技术在土壤元素检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36: 827]
- [3] Callbacs G. A critical review of recent progress in analytical laser – induced breakdown spectroscopy [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, 407: 25.
- [4] Yu Z C, Yu W J, Yang C, et al. Optimization of experimental parameters of LIBS of heavy metal elements in liquid matrix [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2017, 34: 95 (in Chinese) [禹纯子, 俞卫佳, 杨超, 等. 液相基质中重金属元素激光诱导击穿光谱实验参数的优化[J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34: 95]
- [5] Fu Y X, Xu L, Wang L, et al. An investigation on the laser – induced breakdown spectroscopy of the trace heavy metal element Pb in liquid matrix [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2018, 35: 84 (in Chinese) [傅院霞, 徐丽, 王莉, 等. 液相基质中微量金属元素 Pb 的激光诱导击穿光谱研究[J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 84]
- [6] Xiang L R, Ma Z H, Zhao X Y, et al. Analysis of chemometrics method on heavy metal detection in soil with laser – induced breakdown spectroscopy [J], *Spectros. Spectr. Anal.*, 2017, 37: 3871 (in Chinese) [项丽蓉, 麻志宏, 赵欣宇, 等. 基于不同化学计量学方法的土壤重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37: 3871]
- [7] Darbani S M R, Ghezelbash M, et al. Temperature effect on the optical emission intensity in laser induced breakdown spectroscopy of super alloys [J]. *Euro. Opt. Soc. Rap. Pub.*, 2014, 9: 14058.
- [8] Yao H B, Yang F S, Yuan D X, et al. Experimental investigation on the electron temperature of laser – induced Ti plasmas [J], *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 2017, 37: 3851 (in Chinese) [姚红兵, 杨风潇, 袁冬青, 等. 激光诱导 Ti 等离子体电子温度的实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37: 3851]
- [9] Cai Z L, Yang Q S, Wang Y. Femtosecond laser induced breakdown spectroscopy analysis of copper – aluminum alloys sputtering films [J]. *China Laser*, 2015, 42: 299 (in Chinese) [蔡志龙, 杨秋松, 王阳. 铜铝合金溅射薄膜的飞秒激光诱导击穿光谱分析[J]. 中国激光, 2015, 42: 299]
- [10] Zhao X X, Luo W F, He J F, et al. Study of characteristic parameters of laser – induced coin plasma [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2018, 35: 96 (in Chinese) [赵小侠, 罗文峰, 贺俊芳, 等. 激光诱导硬币等离子体特征参数的研究[J]. 原子与分子物理学报,

2018, 35: 96]

- [11] Wang C H, Huang L, Chen T B, et al. Feasibility of analyzing Cr in rice husk and coarse rice with LIBS [J]. *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 2017, 37: 3590 (in Chinese) [王彩虹, 黄林, 陈添兵, 等. 水稻污染区稻壳与糙米中铬元素的 LIBS 分析可行性[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37: 3590]
- [12] Wu Y Q, Sun T, Liu X H, et al. Detection of chromium content in soybean oil by laser – induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2016, 53: 233 (in Chinese) [吴宜青, 孙通, 刘秀红, 等. 大豆油中铬元素含量的激光诱导击穿光谱检测[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53: 233]
- [13] Xu Y, Yao M Y, Liu M H, et al. Determination of Na in milk samples by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *J. Optoelectron. Laser*, 2013, 24: 1032 (in Chinese) [徐媛, 姚明印, 刘木华, 等. 激光诱导击穿光谱检测牛奶中的 Na 元素[J]. 光电子 · 激光, 2013, 24: 1032]
- [14] He W X, Huang L, Liu M H, et al. Determination of Cd in rice by laser – induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Laser*, 2014, 34: 72 (in Chinese) [何秀文, 黄林, 刘木华, 等. 激光诱导击穿光谱对大米中镉元素的检测分析[J]. 应用激光, 2014, 34: 72]
- [15] Vivek K, Vinay K, Jitendra S, et al. Importance of laser induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: A comprehensive review [J]. *Mater. Focus*, 2014, 3: 169
- [16] Liu X N, Zhang Q, Shi X Y, et al. Rapid elemental analysis and classification of resin herbs based on LIBS technique [J]. *China J. Trad. Chin. Medicine and Pharmacy*, 2015, 30: 1610 (in Chinese) [刘晓娜, 张乔, 史新元, 等. 基于 LIBS 技术的树脂类药材快速元素分析及判别方法研究[J]. 中华中医药杂志, 2015, 30: 1610]