

文章编号:1002-2082(2008)05-0789-04

应用激光诱导击穿光谱检测土壤中的铅

李勇¹, 陆继东¹, 林兆祥², 谢承利¹, 李捷¹, 李鹏艳¹

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 中南民族大学电信学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 应用激光诱导击穿光谱技术对模拟土壤中Pb进行快速定量分析。该模拟土壤由PbCl₂, CaCO₃, SiO₂, KBr化学纯试剂制备而成。通过实验得到信噪比随延时的增大呈先增后减的变化规律。利用实验光谱图建立了Pb含量的定标曲线。定量分析研究得到:该方法用于Pb含量定量分析的平均相对误差为8.33%,最低检测限为89 μg/g。实验结果验证了激光诱导击穿光谱技术用于土壤中Pb含量测量的能力。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 土壤含铅量; 铅含量定量分析; 定标曲线

中图分类号: TN249

文献标志码: A

Quantitative analysis of lead in soil by laser-induced breakdown spectroscopy

LI Yong¹, LU Ji-dong¹, LIN Zhao-xiang², XIE Cheng-li¹, LI Jie¹, LI Peng-yan¹

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. College of Electrics and Information Engineering, South Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract: Fast quantitative analysis of lead in the simulated soil made of chemical reagents (PbCl₂, SiO₂, CaCO₃ and KBr) was carried out with the laser-induced breakdown spectroscopy. The result shows that the signal-to-noise ratio increases and then decreases with the time delay. The calibration curves of Pb content were constructed with the spectrogram acquired in experiments. It is found by the investigation that the average relative error of the method for the fast quantitative analysis of lead in soil is 8.33% and the minimum detection limit is 89 μg/g. The experimental result proves LIBS is capable of being used in the detection of lead in soil.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; Pb content in soil; quantitative analysis of Pb content; calibration curve

引言

铅作为土壤和降尘中活性较高的元素,其对胎盘和神经系统的亲和率高,对胎儿和儿童的生长发育、心理行为、智力发育会产生不可逆的损害^[1]。重金属元素对于人类健康的严重毒害作用,使土壤有毒重金属污染的检测与控制技术倍受关注。目前对

有毒重金属的测量主要是依赖在实验室进行的化学分析方法和光谱分析方法。最常用的方法包括活化分析法、火花源质谱法、ICP-质谱法、石墨炉原子吸收光谱法、ICP-发射光谱法^[2-4]等。火花源质谱法和活化分析法有着很好的检测性能和多元素同时分析的能力,但两者都受到仪器设备及工作条件的

收稿日期:2008-01-23; 修回日期:2008-04-20

基金项目:国家自然科学基金项目(50576029; 50646037)

作者简介:李勇(1983-),男,江苏泰州人,硕士研究生,主要从事激光测量与诊断技术应用研究。

论文联系人:陆继东 E-mail: jdlu@mail.hust.edu.cn

限制, 不利于工业现场使用。石墨炉原子吸收光谱法绝对灵敏度高, 所用试样少, 是一种有效的痕量分析方法, 但是一次只能检测一种元素, 进行多元素同时测量尚有困难。ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy) 以其灵敏、准确、多元素同时测定和低水平干扰等特点使其在痕量分析中保持自己的特色, 但需要对测量对象进行采样和溶解, 操作复杂费时。总的来说, 这些分析方法虽然测量结果精度较高, 但要经历取样、制样、化验等一系列过程, 操作复杂, 耗时较长, 难以满足现场监控检测的需求。

激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 分析技术是近年发展起来的一种元素定量分析方法, 它具有适用对象广、检测限低、能对多元素同步检测等特点。最重要的是, 该技术可以避免繁琐的采样过程, 为现场的快速分析提供可能, 国外学者已经从事这方面的研究^[5-9], 并开发出具有实用价值的便携式土壤分析仪^[10]。本文利用 LIBS 技术对模拟土壤中的铅含量进行实验研究, 分析信噪比与延迟时间的关系。

1 样品制备

实际土壤中的主要成份为碳酸盐和二氧化硅, 为了达到和实际土壤相近的土壤成分, 模拟土壤样品是用粉末状的 CaCO_3 和 SiO_2 化学纯试剂按照 4:6 的比例配制土壤的基体。为增强基体土壤粘性, 在其中加入一定比例的 KBr (增加模拟土壤的粘性), 以利于样品成形。模拟土壤中的 Pb 成分以 PbCl_2 化学纯试剂形式加入, 按不同质量百分比 (从 0.005% 到 10%) 配置若干样品。每种样品又用压片机压成若干个片状样品, 每个片状样品质量为 1 g, 直径为 13 mm, 厚度为 3 mm, 具体编号和浓度见表 1。

表 1 模拟土壤 PbCl_2 的含量

Table 1 PbCl_2 content in simulated soil

编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
PbCl_2 含量/%	0.005	0.025	0.05	0.08	0.18	0.32	1.25	2.5	5	10

2 实验台架

实验台架主要有以下几部分组成: 激光器、多色光谱仪、ICCD、衰减镜片、竖直导轨、反射镜、聚焦透镜、旋转平台、计算机等, 如图 1 所示。

主要仪器的参数: Nd: YAG 脉冲激光器

(QuantaRay PRO-290, SP, 激光波长 1 064 nm, 脉宽 10 ns, 重复频率 10 Hz, 本实验用外部触发); 多色光谱仪 ((Mechelle 5000, Andor, 中阶梯光栅光谱仪, 波长范围为 200 nm ~ 975 nm, 焦距为 195 mm, $\lambda/\Delta\lambda = 4\ 000$); ICCD (iStar DH734-18u-03, Andor, 像素为 $1\ 024 \times 1\ 024$, 工作光谱范围为 185 nm ~ 850 nm); 聚焦透镜 (焦距 300 mm)。

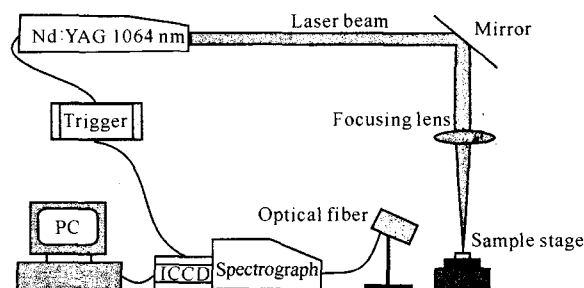


图 1 实验台架简图

Fig. 1 Diagram of experimental setup

实验使用的激光能量为 180 mJ, 经过波长为 1 064 nm 的能量衰减片衰减, 光束通过 45° 反射镜改变光路方向, 然后透过聚焦透镜聚焦到样品 (样品置于旋转平台上, 由步进电机带动旋转) 表面, 这样激光每次都作用在样品的不同点上, 避免了局部出现烧蚀严重的孔。同时测量样品的不同区域, 经多次平均可以在一定程度上克服由于样品成分不均匀所造成的点测量的缺陷。

3 实验结果及分析

通过延迟时间对信噪比影响的实验, 选择调整延迟时间得到对应的光谱图并记录实验数据, 对实验数据进行分析, 综合评价信噪比和信号强度选择最佳的延迟时间。

3.1 延迟时间的选择

为了获得最佳的延迟时间, 对信噪比、延迟时间和 Pb 谱线强度三者关系进行了实验。图 2 显示了 405.8 nm 处 Pb 的特征谱线及三者的关系曲线, 采用的激光能量为 180 mJ, 采样门宽 $1.0\ \mu\text{s}$, 增益 10, 累加 20 次。可以看出, 随着延时不断增大, 信噪比呈现先增后减的趋势, Pb 谱线强度迅速降低。综合考虑信噪比和 Pb 的谱线强度, 选择延时 $0.7\ \mu\text{s}$ 进行定量分析。

3.2 定量分析

图 3 为不同浓度 Pb 在 405.78 nm 特征谱线对应的强度, 可以看出随着 Pb 浓度的增大, 谱线强度不断增强, 并具有良好的灵敏度, 所以本文采用

405.78 nm 特征谱线进行定量分析。

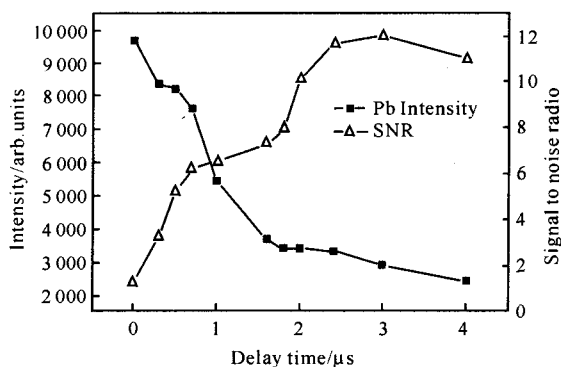


图2 延迟时间、信噪比、Pb 谱线强度的关系曲线
Fig. 2 Pb intensity of spectral line and SNR versus delay time

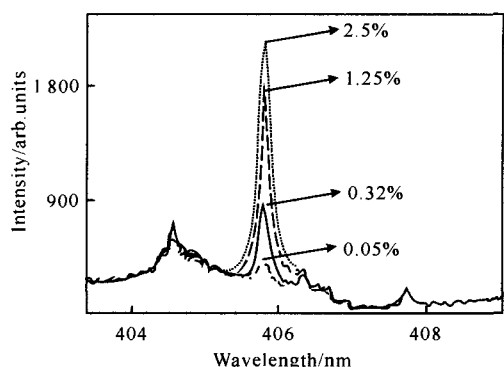


图3 不同浓度 Pb 的 405.78 nm 谱线对应的强度
Fig. 3 405.78 nm spectral line of Pb at different density, corresponding to intensity

发射光谱定量分析的基本公式为罗马金-赛伯 (Lomakin-Scheibe) 公式:

$$I = aC^b$$

式中: I 为谱线强度; a 为常数(与硬件系统参数和环境因素等有关); b 与元素的含量有关,称为自吸收系数。对上式取对数,则得:

$$\lg I = b \lg C + \lg a$$

上式表明,在实验条件稳定的情况下,谱线强度对数 $\lg I$ 与等离子体中元素含量的对数 $\lg C$ 成线性关系,因此,可以通过测量谱线的强度来测定元素的含量。

图 4 为采用 2#~10# 样品进行实验得到的定标曲线,横坐标为元素含量的对数 $\lg C$,纵坐标为谱线强度对数 $\lg I$,线性度 0.99,斜率 0.41,即自吸收系数为 0.41。

表 2 为利用光谱强度和得到的定标曲线反向推算实验测得的元素浓度以及与实际浓度相对误差(平均相对误差为 8.33%)。

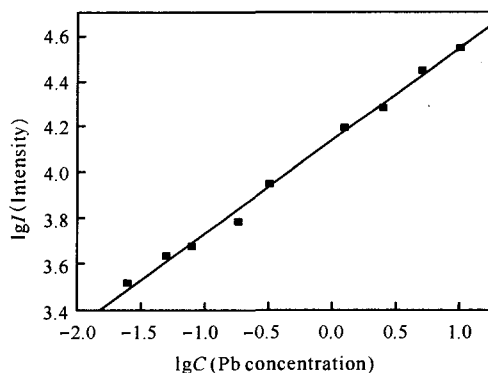


图4 元素含量对数与谱线强度对数定标曲线
Fig. 4 Calibration curve for logarithms of element content and line intensity

表 2 测量浓度和实际浓度的相对误差

Table 2 Relative deviation of measured and actual density %

实际浓度	0.025	0.050	0.080	0.180	0.320	1.250	2.50	5.00	10.00
测量浓度	0.029	0.056	0.073	0.13	0.33	1.32	2.26	5.68	10.17
相对误差	15.56	11.86	9.30	4.52	3.13	5.67	9.65	13.59	1.72

可以看出定量分析结果的误差偏大,特别是低浓度的误差较大。其原因有以下 2 点:

1) 与样品的配制有关。低浓度的样品是利用模拟土壤基体与高浓度的样品混合得到的,将粉末搅拌和摇匀,浓度极低时易使浓度在空间位置上的分布不均,这是点测量方法的缺点。

2) 低浓度处的谱线强度较低,这与背景信号值较为接近,此时的背景信号易对其产生一定的干扰。

对于该系统用于 Pb 含量测量的最低检测限问题,国际应用化学会 (IUPAC) 对检测限作了如下规定^[11]:

$$t = \frac{KS_b}{S}$$

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; S 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 Pb 特征谱线 405.78 nm 附近 403.79 nm~407.73 nm 范围内扣除信号的背景值,计算得到最小的标准偏差 $S_b=68.12$ a. u. (光子数)。

图 5 中的曲线为 1#~10# 样品的 Pb 浓度与光谱强度的拟合曲线,由于自吸收效应的存在,光谱强度对浓度的变化率 S 随着浓度的增大呈减小趋势。因为土壤中 Pb 一般都是低浓度,所以采用低浓度区域(0.005%~0.180%)的数据拟合得到直

线, 如图 5 所示, 该线斜率为 23 030. 16, 即 $S = 23\ 030. 16$ 。从而, 检测限 $t = \frac{KS_b}{S} = 0. 008\ 9$, 即最低检测限约为 $89\ \mu\text{g/g}$ 。

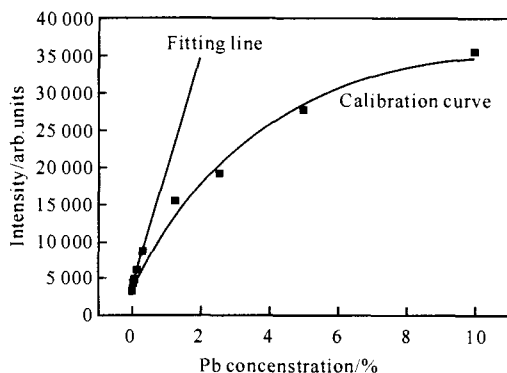


图 5 光谱强度与浓度的拟合曲线

Fig. 5 Fitting curves for concentration and intensity of spectrum

4 结论

本文利用 Pb 在 405. 78 nm 的特征谱线, 对模拟土壤中 Pb 含量进行了定量分析研究。研究结果表明: 光谱采样的延迟时间对特征光谱的强度和信噪比都有很大影响, 综合考虑这个因素, 选取最佳延迟时间对于提高定量分析的精度和探测限有优化作用。本实验选取最优延时为 $0. 7\ \mu\text{s}$, 门宽 $1. 0\ \mu\text{s}$, 对样品中的 Pb 含量进行了定量分析, 平均相对误差为 8. 33%, 最低检测限约为 $89\ \mu\text{g/g}$ 。

参考文献:

- [1] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖, 等. 南京城市土壤 Pb 的含量及其化学形态[J]. 环境科学学报, 2002, 22(2): 156-160.
LU Ying, GONG Zi-tong, ZHANG Gan-lin, et al. The concentration and chemical speciation of Pb in Nanjing urban soils [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(2): 156-160. (in Chinese)
- [2] 安吉利, 陈旭伟, 于作文, 等. ICP-OES 法对有机-无机复混肥料中有害重金属的测定[J]. 化肥工业, 2006, 33(6): 27-28.
SONG Ji-li, CHEN Xu-wei, YU Zuo-wen, et al. Determination of harmful metal in organic-inorganic compound fertilizers by ICP-OES method [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2006, 33(6): 27-28. (in Chinese)
- [3] 黄东根, 廖世军, 章新泉, 等. ICP-MS 法测定水稻田表层土壤中重金属元素 Zn, Cd, Pb, Cu, Cr, Mn 的研究[J]. 中国化学监测, 2005, 21(3): 31-34.
HUANG Dong-gen, LIAO Shi-jun, ZHANG Xin-quan, et al. Analysis of 6 elements in rice field soil by ICP-MS[J]. Environmental Monitoring in China, 2005, 21(3): 31-34. (in Chinese)
- [4] 周聪. 硝酸作基体改进剂塞曼石墨炉原子吸收法测定海水中的铅和镉[J]. 光谱学与光谱分析, 1996, 16(4): 68-71.
ZHOU Cong. Determination of Pb and Cd in sea water by GFAAS with HNO_3 as a matrix modifier [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1996, 16(4): 68-71. (in Chinese)
- [5] CORSI M, CRISTOFORETTI G, HIDALGO M, et al. Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: A new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils [J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(5): 748-755.
- [6] SALLE B, CREMERS D A, MAURICE S, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005, 60(4): 479-490.
- [7] BUSTAMANTE M F, RINALDI C A, FERRERO J C. Laser induced breakdown spectroscopy characterization of Ca in a soil depth profile [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(2): 303-309.
- [8] LAZIC V, BARBINI R, COLAO F, et al. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 807-820.
- [9] HILBK-KORTENBRUCK F, NOLL R, WINTJENS P, et al. Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 933-945.
- [10] WAINNER R T, HARMON R S, MIZIOLEK A W, et al. Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 777-793.
- [11] 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.