

文章编号 1004-924X(2019)05-1069-06

飞秒细丝-纳秒激光诱导击穿光谱技术对 土壤重金属 Pb 元素检测

任佳*, 高勋

(长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022)

摘要:采用飞秒激光成丝-纳秒脉冲激光诱导击穿光谱技术(Filament-ns DP-LIBS)对土壤中重金属铅元素进行了定量分析。利用飞秒激光等离子体丝烧蚀含铅土壤样品,向外喷射低密度的土壤粒子源,经脉冲间隔 Δt 后,纳秒脉冲激光再烧蚀低密度土壤粒子,实现等离子体发射光谱强度增强,谱线宽度压缩,降低土壤中重金属铅元素的最小检测限。实验结果表明,相比飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱技术(FIBS),在飞秒-纳秒脉冲间隔 $\Delta t=10 \mu\text{s}$ 条件时,Pb I 405.78 nm 光谱增强因子为 9.66,谱线宽度从 $3.66 \times 10^{-10} \text{m}$ 压缩至 $2.74 \times 10^{-10} \text{m}$,提高了 LIBS 光谱分辨率。FIBS 和 Filament-ns DP-LIBS 条件下定标曲线的线性相关系数 R^2 分别为 0.982 和 0.994。FIBS 条件下的 RSD 和 LOD 值分别为 7.37% 和 65.86 mg/kg, Filament-ns DP-LIBS 条件下的 RSD 和 LOD 值分别为 3.27% 和 24.39 mg/kg。研究结果表明, Filament-ns DP-LIBS 技术可以降低土壤重金属的最小检测限,提高 LIBS 的检测灵敏度。

关键词:飞秒激光成丝-纳秒脉冲激光诱导击穿光谱技术;光谱分辨率;土壤重金属污染;Pb 元素

中图分类号:O433.4 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20192705.1069

Detection of heavy metal Pb in soil by filament-nanosecond laser induced breakdown spectroscopy

REN Jia*, GAO Xun

(School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

* Corresponding author, E-mail: 1228662516@qq.com

Abstract: In this study, quantitative analysis of heavy metal lead in soil was conducted by femtosecond laser-filament-laser-induced breakdown spectroscopy (Filament-ns DP-LIBS). First, a femtosecond laser plasma wire was used to ablate the lead-containing soil sample, and a low-density soil particle source was sprayed outward. Then, following interpulse delay time Δt , another nanosecond laser beam was used to re-ablate the low-density soil particle source to enhance spectral intensity, compress spectral line width, improve the experimental repeatability of LIBS, and reduce the Limit of Detection (LOD) of heavy metal lead in the soil. Experimental results show that when compared to the results of the Filament-induced Breakdown Spectroscopy (FIBS), the enhancement factor of Pb I 405.78 nm for the Filament-ns DP-LIBS with an interpulse delay time of $10 \mu\text{s}$ is 9.66, and the spectral line width is reduced from $3.66 \times 10^{-10} \text{m}$ to $2.74 \times 10^{-10} \text{m}$, which improves the LIBS spectral resolution. With

收稿日期:2018-12-17; **修订日期:**2018-12-27.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 61575030);吉林省自然科学基金资助项目(No. 20180101283JC);吉林省教育厅资助项目(No. JJKH20190539KJ)

the FIBS and Filament-ns DP-LIBS, the linear correlation coefficients R_2 of calibration curves are 0.982 and 0.994, respectively. The RSD and LOD values with the FIBS and Filament-ns DP-LIBS are 7.37% and 65.86 mg/kg and 3.27% and 24.39 mg/kg, respectively. The results thus reveal that the Filament-ns DP-LIBS can reduce the minimum detection limit of soil heavy metals and improve the detection sensitivity of LIBS.

Key words: filament-nanosecond laser induced breakdown spectroscopy; spectral resolution; soil heavy metal pollution; Pb element

1 引言

随着工业化、城市污染的加剧,以及农药、化肥等化学物质的大量使用,土壤重金属污染日趋严重,威胁地区生态发展^[1]。重金属污染物很难被土壤中的微生物分解转化,重金属污染的土壤很难恢复^[2],因此,土壤重金属污染的监控与快速检测技术倍受关注^[3]。为了防护和治理重金属污染的土壤,推进数字化农业生产环境评估的进程,提高农作物生产安全水平,发展和制定高效精准的土壤元素成分光谱检测方法,是新时期现代农业发展的重要课题。目前,土壤重金属污染元素铅是最常见的一种土壤重金属污染元素。通过食物沉积到人体的铅元素超标,对人体造血功能、免疫功能和消化系统有影响^[4],严重危害人类身体健康。

激光诱导击穿光谱技术(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)具有快速、多元素同时分析和原位在线检测等优点,近年来纳秒脉冲激光器作为光源的 LIBS 技术被广泛用于土壤污染元素检测领域^[5-6]。李勇等人^[7]应用 LIBS 技术对土壤中 Pb 元素快速定量分析,得到 Pb 元素检测的相对误差为 8.33%,最小检测限(Limit of Detection, LOD)为 89 $\mu\text{g/g}$ 。鲁翠萍等人^[8]测量分析土壤中 Pb 元素的 LIBS 特性,得到铅元素的 LOD 为 25.82 $\mu\text{g/g}$ 。由于单脉冲 LIBS 的信号光谱/背景光谱的比值低,探测灵敏度较低,因此,Cremer 等人^[9]发展了双脉冲激光诱导击穿光谱技术(Double Pulsed Laser-induced Breakdown Spectroscopy, DP-LIBS),该技术有效地提高了光谱线强度,降低了探测限。Scaffidi 等人^[10]开展了正交组合的飞秒/纳秒 DP-LIBS 研究,与纳秒激光双脉冲相比具有高的烧蚀精确度

以及测量重复性。研究结果表明,DP-LIBS 能够延长等离子体寿命,增强 LIBS 光谱强度^[11-12],提高探测灵敏度,但谱线宽度有所加宽^[10],这对 LIBS 探测灵敏度有一定的影响。

He 等^[13]利用纳秒激光烧蚀靶材产生低密度的纳米颗粒,经时间延后用第二束纳秒激光脉冲再烧蚀低密度纳米颗粒产生了高电子温度、低电子密度的等离子体,实现了 LIBS 光谱增强,同时压缩了光谱宽度。飞秒激光等离子体丝内存在强度钳制效应^[14],丝内的激光功率密度维持在 $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 左右,近似为恒定值。利用飞秒激光等离子体丝烧蚀靶材表面,可形成稳定低密度的物质颗粒源。因此,本文利用飞秒激光等离子体丝烧蚀土壤样品,向外喷射低密度的土壤纳米颗粒,经一定时间延时后,由波长为 532 nm 的纳秒激光脉冲垂直入射再烧蚀低密度土壤纳米颗粒,通过控制飞秒与纳秒脉冲间的时间延时,实现 LIBS 光谱增强,压缩 LIBS 谱线宽度,提高 LIBS 的光谱分辨率,从而开展飞秒激光等离子体丝-纳秒激光 DP-LIBS(filament-ns DP-LIBS)对土壤重金属 Pb 元素的含量分析。

2 实验

2.1 样品制备

将浓度为 99% 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (艾科化学试剂有限公司)放入 10 mL 蒸馏水中,配置出 10 种不同质量浓度的硝酸铅溶液。使用电子天平(FA2004B,上海佑科仪器仪表有限公司)称取 10 份质量均为 5.0 g 的国家标准物质土壤样品(GBW07458(ASA-7)),分别加入不同质量浓度的硝酸铅溶液,变成土壤混合溶液,搅拌 10 min,使硝酸铅均匀掺杂在土壤混合胶液中。将土壤混合胶液放置在 65 $^\circ\text{C}$ 的真空烘干箱(DZF-6020,上

海新苗医疗器械制造有限公司)内,经过 8 h 的烘干干燥后,利用振动研磨机(PrepM-01,安合盟科技发展有限公司)将干燥土壤块状样品研磨 2 h,减小土壤粒度,经目数为 60 的筛网过筛。最后利

用压片机(FW-40,安合盟(天津)科技发展有限公司)在 25 MPa 压强下保持 25 min,压制成直径为 30 mm 的 LIBS 实验样品。实验制备的土壤样品中 Pb 元素的质量浓度(%)如表 1 所示。

表 1 土壤样品中 Pb 元素含量

Tab.1 Content of Pb element in soil

(%)

Samples	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
Pb	0.63	1.26	1.89	3.15	3.78	4.41	5.04	5.67	6.30	31.5

2.2 实验装置

检测土壤重金属 Pb 元素含量的 filament-ns DP-LIBS 实验原理装置如图 1 所示。实验中飞秒激光光源(型号:Libra-Usp-He,Coherent)输出中心波长为 800 nm,脉冲宽度为 50 fs,重复频率为 10 Hz,脉冲能量为 3.5 mJ 的激光。飞秒激光光束经焦距为 500 mm 的石英透镜(Lens1)聚焦击穿空气形成长度约为 40 mm 的等离子体丝,等离子体丝直接烧蚀土壤样品表面(土壤样品距离透镜 Lens1 位置 484 mm),逆等离子体丝入射方向喷射低密度的土壤颗粒。经一定时间延时,由 Nd:YAG 激光器(型号:SurelliteII-10,Continuum,波长为 532 nm,脉宽为 10 ns,重频为

10 Hz,脉冲能量为 20 mJ)输出激光光束距离土壤样品表面 1 mm 平行传输,经焦距为 50 mm 的石英透镜 Lens2 聚焦烧蚀低密度土壤颗粒,诱导击穿产生土壤等离子体。土壤等离子体发射光谱由焦距为 75 mm 的石英透镜 Lens3 收集耦合到配有 ICCD 探测器的光栅光谱仪(型号:Spectra Pro500i,PI),光栅刻线为 1 200 line/mm,光谱分辨率为 0.05 nm,光谱仪展宽为 0.01 nm。实验过程中,ICCD 探测器的曝光时间为 100 ns,取 100 个脉冲累计方法测量土壤 LIBS 光谱,从而提高 LIBS 光谱稳定性。实验在千级洁净室环境下开展,室内温度为 25 ℃,相对湿度为 40%。

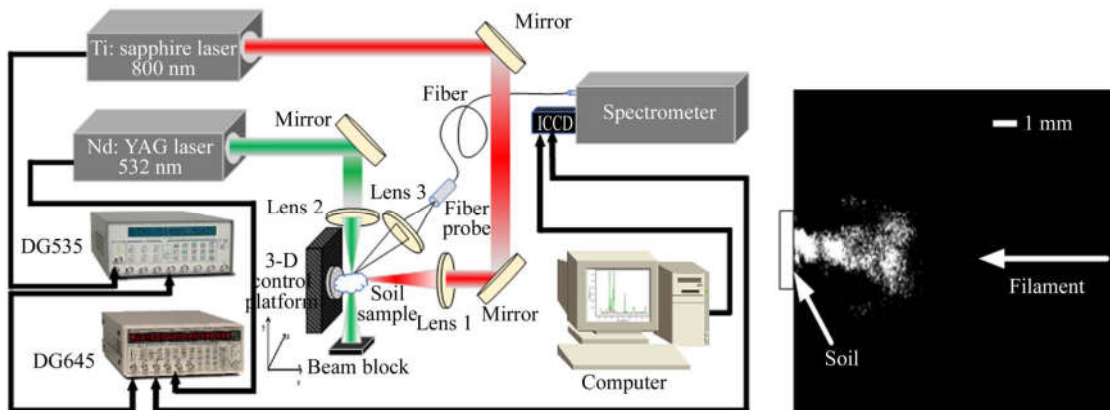


图 1 检测土壤重金属的 filament-ns DP-LIBS 实验装置及土壤粒子喷射图

Fig.1 Experiment setup of filament-ns DP-LIBS for detection of heavy metal in soil and soil particle ejection

纳秒激光器和飞秒激光器均选择 10 Hz 的重复频率。由数字脉冲延时发生器 DG645 和 DG535 组成的延时同步触发系统,用来控制飞秒激光器、纳秒激光器和光栅光谱仪 ICCD 探测

器的工作时序,如图 2 所示。图 2 中, Δt 为飞秒与纳秒激光脉冲的时间间隔, τ 为光谱仪 ICCD 探测器相对于飞秒激光脉冲的光谱采集时间延时。

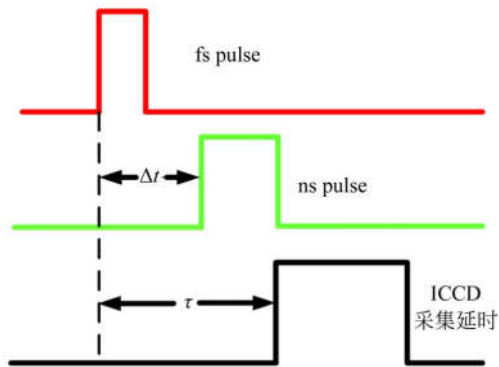


图 2 光谱采集时序图

Fig. 2 Timing sequences of spectral acquisition

3 结果与讨论

利用大浓度土壤样品 10# 采集到波长 380~420 nm 内的激光诱导击穿光谱,如图 3 所示, FIBS 是在最佳条件下获得的结果,延时为 200 ns。Filament-ns DP-LIBS($\Delta t=10 \mu\text{s}$)出现了显著增强。飞秒激光等离子体丝烧蚀土壤样品向外喷射出低密度的土壤颗粒,经过一定脉冲间隔 Δt 后,纳秒激光再烧蚀低密度土壤颗粒,产生高电子温度的等离子体,从而增强 LIBS 光谱,FeI393.03 nm, FeI396.93 nm 和 PbI405.78 nm 对应的光谱增强因子分别为 25.97, 22.08 和 9.66,同时 LIBS 光谱的信噪比得到了明显提高。

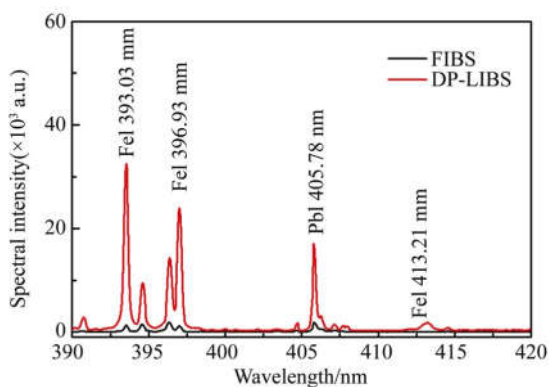


图 3 FIBS 和 filament-ns DP-LIBS 条件下土壤等离子体发射光谱

Fig. 3 Plasma emission spectra of filament-ns DP-LIBS and FIBS

光谱仪的光谱分辨率对 LIBS 元素分析的准确性有一定的影响。在 LIBS 谱线宽度测量中,

实验测得的谱线宽度往往是斯塔克展宽和仪器展宽共存的结果^[15]。对于高分辨率光谱仪而言,光谱展宽机制影响 LIBS 光谱分辨率,对于低分辨率光谱仪以及展宽量很小的一些谱线,分辨率仍是由光谱仪决定的。对于给定高分辨率的光谱仪而言,若提高 LIBS 的光谱分辨率,可通过压缩 LIBS 的光谱线宽度,降低 LIBS 光谱线的重迭区域,从而提高 LIBS 元素分析的准确性。

延时为 200 ns 最优条件下的 FIBS 和 $\Delta t=10 \mu\text{s}$ 的 filament-ns DP-LIBS 中的 PbI405.78 nm 光谱如图 4 所示。

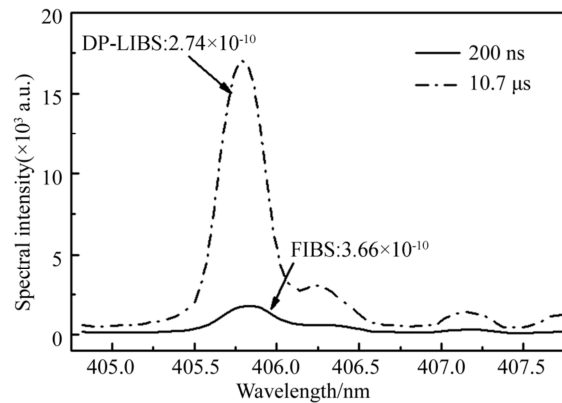


图 4 FIBS 和 filament-ns DP-LIBS 的 Pb I 405.78 nm 光谱

Fig. 4 Spectra of Pb I 405.78 nm for FIBS and filament-ns DP-LIBS

由图 4 可知, FIBS 产生 Pb I 405.78 nm 谱线在最优延时为 200 ns 时的光谱线宽度为 $3.66 \times 10^{-10} \text{m}$, 而时间间隔 $\Delta t=10 \mu\text{s}$ 的 filament-ns DP-LIBS 产生的 Pb I 405.78 nm 谱线在高信噪比延时为 $10.7 \mu\text{s}$ 时的谱线宽度压缩至 $2.74 \times 10^{-10} \text{m}$ (虚线), 且谱线强度出现了增强。在等离子体膨胀过程中, 谱线宽度变化反应了等离子体电子密度的变化。具有“强度钳制^[14]”的飞秒激光等离子体丝烧蚀土壤样品产生等离子体, 该等离子体存在时间约为 $1 \sim 2 \mu\text{s}$ 。随着等离子体的消逝, 土壤颗粒从样品表面向外喷射。纳秒脉冲激光再烧蚀低密度土壤纳米颗粒, 产生高电子温度、低电子密度的土壤等离子体, 从而提高了 LIBS 的光谱强度, 压缩了谱线宽度, 从而提高了 LIBS 的光谱分辨率。

LOD 是反映 LIBS 的检测灵敏度的重要参数, 相对标准偏差 (Relative Standard Deviation,

RSD)是反映 LIBS 的实验检测精准性的重要参数,定标曲线的线性相关系数 R^2 是反映 LIBS 测量可靠性的重要参数。对于满足局域热力学平衡的薄等离子体而言,由赛伯罗马金公式可给出等离子体发射光谱强度与元素浓度满足^[16]:

$$I = aC^b, \quad (1)$$

式中: I 为 LIBS 谱线强度; a 为实验中 LIBS 光谱收集能力的常数; b 为 LIBS 光谱线的自吸收系数,无自吸收时, $b=1$,存在自吸收时, $b<1$; C 为样品中待测元素的浓度。采用谱线强度和元素质量浓度的形式进行定标。

在优化实验参数的基础上,分别利用表1中编号为1#,2#,3#,4#,5#,6#,7#,8#,9#的土壤样品进行 FIBS 和 filament-ns DP-LIBS 实验研究,在 FIBS 时间延时 200 ns、filament-ns DP-LIBS 的 ICCD 时间延时 10.5 μ s,光谱仪 ICCD 门宽为 100 ns 条件下,取 100 个脉冲累计方法测量土壤 LIBS 光谱,1#~9#不同浓度的土壤样品均重复 10 次采集光谱,得到的 Pb 元素定标曲线如图 5 所示,其中横坐标表示土壤样品中 Pb 元素的含量,纵坐标为谱线强度。FIBS 和 Filament-ns DP-LIBS 条件下定标曲线的线性相关系数 R^2 值分别为 0.982 和 0.994,filament-ns DP-LIBS 定标曲线的线性相关系数 R^2 值较大。对应的 b 值分别为 1.002 和 1.017,近似为 1,表明选择谱线无自吸收现象。

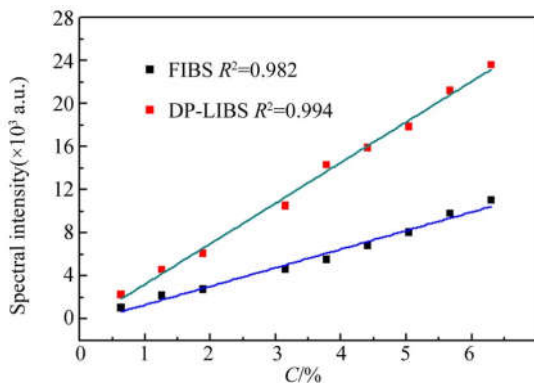


图5 元素Pb的定标曲线

Fig. 5 Calibration curves of Pb element in soil

参考文献:

- [1] 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,

根据文献[16],选取待测元素特征光谱谱线附近背景连续光谱的标准偏差(Standard Deviation, SD) σ 的3倍与定标曲线斜率 S 的比值为 LOD,即有:

$$\text{LOD} = \frac{3\sigma}{S}. \quad (2)$$

本文选取 Pb I 405.78 nm 附近无干扰连续背景光谱 402.5 nm,光谱探测 50 次用来计算 σ 值,由式(2)计算出 FIBS 和 filament-ns DP-LIBS 条件下的 RSD $\left[\text{RSD} = \frac{\text{SD}}{x} \times 100\% \right]$ 和 LOD 值,如表 2 所示。

FIBS 条件下的 RSD 和 LOD 值分别为 7.37% 和 65.86 mg/kg,而 filament-ns DP-LIBS 条件下的 RSD 和 LOD 值分别为 3.27% 和 24.39 mg/kg。结果表明,filament-ns DP-LIBS 增强了光谱强度,同时降低了 RSD 和 LOD。

表2 FIBS 和 filament-ns DP-LIBS 的 RSD 值和 LOD 值
Tab. 2 RSD and LOD of filament-ns DP-LIBS and FIBS

Methods	RSD(%)	LOD/(mg · kg ⁻¹)
Filament-ns DP-LIBS	3.27	24.39
FIBS	7.37	65.86

4 结 论

本文基于 filament-ns DP-LIBS 技术开展了土壤重金属元素 Pb 浓度的定量分析及研究。FIBS 和 filament-ns DP-LIBS 的定标曲线的线性相关系数 R^2 值分别为 0.982 和 0.994, FIBS 条件下的 RSD 和 LOD 值分别为 7.37% 和 65.86 mg/kg,而 Filament-ns DP-LIBS 条件下的 RSD 和 LOD 值分别为 3.27% 和 24.39 mg/kg。研究结果证实了 filament-ns DP-LIBS 技术可以降低 RSD 和 LOD 值,提高实验重复性和检测灵敏度。因此, Filament-ns DP-LIBS 技术在土壤重金属元素污染检测具有潜在的应用性,可为新时代的智慧农业提供快速、方便的检测手段。

2016,36(3):827-833.

YU K Q, ZHAO Y R, LIU F, et al.. Study on soil elements detection with laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analy-*

- sis, 2016, 36(3):827-833. (in Chinese)
- [2] CREMERS D A, EBINGER M H, BRESHEARS D D, *et al.*. Measuring total soil carbon with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(6):2202-2206.
- [3] SCHERER J J, ANIOLEK K W, CERNANSKY N P, *et al.*. Determination of methyl radical concentrations in a methane/air flame by infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 107(16):6196-6203.
- [4] BELLINGER D, LEVITON A, SLOMAN J. Antecedents and correlates of improved cognitive performance in children exposed in utero to low levels of lead [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1990, 89(89):5-11.
- [5] 许洪光, 管士成, 傅院霞, 等. 土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿光谱 [J]. *中国激光*, 2007, 34(4):577-581.
- XU H G, GUAN SH CH, FU Y X, *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2007, 34(4):577-581. (in Chinese)
- [6] DELL'ÁGLIO M, GAUDIUSO R, SENESI G S, *et al.*. Monitoring of Cr, Cu, Pb, V and Zn in polluted soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(5):1422-1426.
- [7] 李勇, 陆继东, 林兆祥, 等. 应用激光诱导击穿光谱检测土壤中的铅 [J]. *应用光学*, 2008, 29(5):789-792.
- LI Y, LU J D, LIN ZH X, *et al.*. Quantitative analysis of lead in soil by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Applied Optics*, 2008, 29(05):789-792. (in Chinese)
- [8] 鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤中铅元素的激光诱导击穿光谱测量分析 [J]. *激光与光电子学进展*, 2011, 48(5):124-127.
- LU C P, LIU W Q, ZHAO N J, *et al.*. Measurement and analysis of lead in soil using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2011, 48(5):124-127. (in Chinese)
- [9] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J, LOREE T R. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark [J]. *Applied Spectroscopy*, 1984, 38(5):721-729.
- [10] SCAFFIDI J, PENDER J, PEARMAN W, *et al.*. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with combinations of femtosecond and nanosecond laser pulses [J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30):6099-6106.
- [11] OBA M, MARUYAMA Y, AKAOKA K, *et al.*. Double-pulse LIBS of gadolinium oxide ablated by femto- and nano-second laser pulses [J]. *Applied Physics A*, 2010, 101(3):545-549.
- [12] LIU X L, SUNS H, WANG X S, *et al.*. Effect of laser pulse energy on orthogonal double femtosecond pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2013, 21(13):A704-A713.
- [13] HE X N, HU W, LI CM, *et al.*. Generation of high-temperature and low-density plasmas for improved spectral resolutions in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2011, 19(11):10997-11006.
- [14] DAIGLE J F, JARONBECKER A, HOSSEINI S, *et al.*. Intensity clamping measurement of laser filaments in air at 400 and 800 nm [J]. *Physical Review A*, 2010, 82(2):811-814.
- [15] MAN B Y, DONG Q L, LIU A H, *et al.*. Line-broadening analysis of plasma emission produced by laser ablation of metal Cu [J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2003, 6(1):17-21.
- [16] WALLIS F J, CHADWICK B L, MORRISON R J. Analysis of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(8):1231-1235.

作者简介:



任 佳(1993—),女,吉林长春人,硕士研究生,2016年于长春理工大学光电信息学院获得学士学位,主要从事激光诱导击穿光谱技术的研究。E-mail: 1228662516@qq.com



高 勋(1978—),男,山东菏泽人,博士,教授,2000年于长春光机学院获得学士学位,2004年于长春理工大学获得硕士学位,2009年于吉林大学获得博士学位,主要从事激光诱导击穿光谱技术及其应用,激光等离子体红外辐射特性,激光等离子体膨胀动力学及强激光与物质相互作用等领域的研究。E-mail: lasercust@163.com