

## 激光诱导击穿光谱定量检测土壤微量重金属元素方法研究

吴文韬, 马晓红\*, 赵华凤, 郑泽科, 张敏, 廖延彪

清华大学电子工程系, 北京 100084

**摘要** 在对激光诱导击穿光谱数据分析的基础上提出了一种可以用于元素定量分析的方法。该方法利用傅里叶分析的方法研究了光谱数据中的不同部分(白噪声、热辐射噪声和原子发射光谱), 通过带通滤波实现发射光谱与大部分噪声的分离, 得到仅含少量白噪声的发射光谱; 通过计算待量化元素谱线与其对应单位强度特征谱线的相似度引入卷积强度来衡量待测谱线的强度。选取 Cu 324.75 nm 作为分析线, Ti 337.28 nm 谱线作为参考线, 采用上述方法对含微量 Cu 元素土壤样品进行了测量。实验结果显示: Cu 元素含量和其卷积强度的线性系数达到 0.997 9, 计算得到土壤中 Cu 元素的检测限为  $44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 达到国家土壤环境质量标准规定的二级土壤中 Cu 含量要求, 测量相对误差在 10% 以内, 表明该方法能够满足土壤微量重金属检测简便、快速的要求。

**关键词** 激光诱导击穿谱; 定量检测; 重金属; 土壤污染

**中图分类号:** TN241; O53 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0452-04

### 引言

利用激光烧蚀样品产生的等离子体发射光谱定性定量检测样品物质组成成分的光谱技术, 称为激光诱导击穿光谱技术(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)。

LIBS 检测技术对固体<sup>[1-3]</sup>、液体<sup>[4,5]</sup>和气体<sup>[6]</sup>样品都能进行快速有效的检测, 定性定量获取样品的物质组成信息, 从而实现多元素分析。同时, LIBS 检测技术作为一项微取样技术, 具有对样品破坏小和样品预处理过程简便的特点, 因而能广泛应用于各种检测中<sup>[7-9]</sup>。

对于 LIBS 检测技术的各种性质的研究, 国内外文献都有很多报道<sup>[10]</sup>, 但大多偏向于定性研究, 对于定量方法的研究比较少。

本文对 LIBS 光谱数据进行了分析研究, 提出了一种可以用于元素定量分析的实用方法。采用该方法针对土壤样品进行微量铜元素污染检测, 测定系统对土壤中铜元素的检测限达到  $44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 符合国家土壤二级标准中对 Cu 含量的要求, 相对误差控制在 10% 以内。

### 1 基本原理

通常, 在研究等离子体光谱时, 认为等离子体满足两个条件: 等离子体中各元素含量与烧蚀前样品中元素含量一致; 等离子体处于局部热平衡状态, 忽略原子的谱线自吸<sup>[11]</sup>。在局部热平衡近似下, 原子从  $k$  能级向  $i$  能级跃迁, 辐射光谱强度可表示为

$$I_{ki} = \frac{h\nu_{ki}}{4\pi} N \frac{g_k A_{ki}}{U_s(T)} e^{-E_k/kT} \quad (1)$$

式中,  $\nu_{ki}$  为谱线频率,  $N$  为受激发粒子数,  $g_k$  为  $k$  能级统计权重,  $A_{ki}$  为原子从  $k$  能级向  $i$  能级跃迁的几率,  $U_s(T)$  为温度  $T$  下元素的配分函数;  $E_k$  为  $k$  能级电位能,  $k$  为 Boltzmann 常数;  $T$  为烧蚀样品的温度。

在确定条件下, 对指定元素特征谱线进行检测的时候,  $\nu_{ki}$ ,  $g_k$ ,  $A_{ki}$ ,  $T$ ,  $U_s(T)$ ,  $E_k$ ,  $k$  等参数具有确定值, 而受激发粒子数  $N$  和待测元素在样品中的含量  $C$  成比例, 因此可以将式(1)改写成

$$I_{ki} = \alpha C \quad (2)$$

基于式(2), 利用元素特征谱线强度可以获得待测元素在样品中的含量。

#### 1.1 提取谱线强度

收稿日期: 2010-03-28, 修订日期: 2010-06-30

基金项目: 国家(863 计划)项目(2006AA10Z209)资助

作者简介: 吴文韬, 1984 年生, 清华大学电子工程系硕士研究生

e-mail: wuw07@mails.tsinghua.edu.cn

\* 通讯联系人 e-mail: maxh@tsinghua.edu.cn

理想状态下,发射信号光谱可以表述为一组冲击函数和窗函数的卷积

$$I = \sum_{k=1}^M I_k \cdot \delta(\lambda - \lambda_k) \times W(\lambda; 0, \Delta\lambda) \quad (3)$$

式中,  $I_k$  是第  $k$  条谱线的强度,  $\lambda_k$  是第  $k$  条谱线的中心波长,  $W(\lambda; 0, \Delta\lambda)$  是谱线的线型函数, 通常情况下可以用高斯函数  $G(\lambda; 0, \Delta\lambda)$  近似表示。

同理, 待测元素的特征谱线也可以表示为相似的形式

$$I_0 = \delta(\lambda - \lambda_0) \times G(\lambda; 0, \Delta\lambda) \quad (4)$$

式中,  $\lambda_0$  表示待测元素的一条特征谱线的中心波长。将式(3)和(4)进行卷积运算可以得到下式

$$\langle I_0, I \rangle = \sum_{k=1}^M I_k G(\lambda_k - \lambda_0; 0, 2\Delta\lambda) \triangleq I_{\rho_0} \quad (5)$$

将得到卷积值  $\langle I_0, I \rangle$  定义成一个新的谱线强度, 称为卷积强度  $I_{\rho_0}$ , 提取过程称为卷积提取。显然, 改变式(4)中特征谱线  $\lambda_0$  的位置就可以得到相应位置的谱线卷积强度, 提取过程并不需要任何经验参数。同时, 各条谱线在强度上的比例关系在由  $I_k$  转化成  $I_{\rho_0}$  并没有发生变化。引入卷积强度后式(2)可以改写成

$$I_{\rho_0} = \beta C \quad (6)$$

因而卷积强度可以用来实现元素的定量检测。同时, 由于提取过程采用卷积运算, 对于待测光谱的检测并没有局限在一个波长上, 而是考虑了待测波长附近各点强度的贡献, 在很大程度上减少了谱线展宽、波长漂移等因素对谱线检测强度的影响。

### 1.2 分离噪声

由于土壤成分复杂, 激发谱线丰富且集中, 在检测土壤样品时, 得到的检测光谱信背比低, 直接用于分析会带来很大的误差, 因而为了提高分析精度, 需要先分离发射信号光谱和背景噪声。

一般来说, 实测光谱可以表示成发射信号光谱和背景噪声谱的线性叠加, 即

$$I = \sum_{k=1}^M I_k \cdot \delta(\lambda - \lambda_k) \times W(\lambda; 0, \Delta\lambda) + I_{\text{noise}}(\lambda) \quad (7)$$

式中,  $I_{\text{noise}}(\lambda)$  为背景噪声谱。

背景噪声包括热辐射噪声  $I_{\text{thermal}}(\lambda)$ 、测量仪器的系统噪声  $I_{\text{sys}}(\lambda)$  和随机噪声  $n(\lambda)$  等。其中热辐射噪声可以用黑体辐射来评估, 在典型 LIBS 烧蚀温度 6 000~7 000 K 下, 黑体辐射在较宽谱线范围内比较平坦; 本实验中测量仪器的系统噪声主要来自 CCD 的暗电流, 即  $I_{\text{sys}}(\lambda) \approx I_{\text{CCD}}(\lambda)$ , CCD 的暗电流使得检测光谱中会包含一个缓慢变化的本底; 同时受环境等其他因素的影响, 检测光谱中还会叠加随机噪声, 因此

$$I_{\text{noise}}(\lambda) = I_{\text{thermal}}(\lambda) + I_{\text{CCD}}(\lambda) + n(\lambda) \quad (8)$$

由式(7)可得

$$I = \sum_{k=1}^M I_k \cdot \delta(\lambda - \lambda_k) \times W(\lambda; 0, \Delta\lambda) + I_{\text{thermal}}(\lambda) + I_{\text{CCD}}(\lambda) + n(\lambda) \quad (9)$$

为了分离发射信号光谱和噪声谱, 实验中引入 FFT 变换分离上述四部分信号。第一部分是一组有限宽度的高斯脉

冲信号, 经 FFT 变换依然是高斯信号, 其宽度反比于原有信号宽度, 信号频率对应于原脉冲的位置; 第二部分和第三部分是缓慢变化的低频信号, 通过 FFT 变换后成为集中在低频段的脉冲信号(或者是别的形式, 总之是集中在低频端); 最后一部分在 FFT 变换后仍然是均匀分布在整个频段上的噪声信号。因此在 FFT 变换后低频段以  $I_{\text{thermal}}(\lambda) + I_{\text{CCD}}(\lambda)$  为主, 中间频段为  $\sum_{k=1}^M I_k \cdot \delta(\lambda - \lambda_k) \times W(\lambda; 0, \Delta\lambda)$ , 高频段主要是  $n(\lambda)$ 。

通过设定好的带通滤波范围可以分离出大部分低、高频噪声。更方便的是, 引入 FFT 变换后简化了谱线卷积提取过程的卷积运算, 便于实现快速检测。

## 2 实验

### 2.1 实验装置

如图 1 所示, 实验装置主要由激发光路、收集光路和数据处理模块组成。

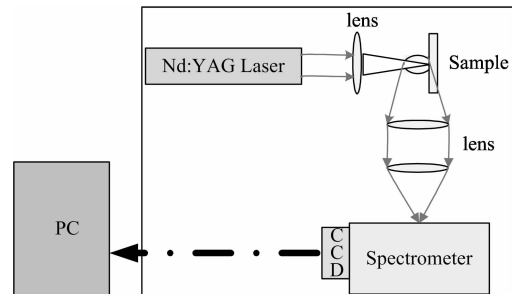


Fig. 1 LIBS experimental system

实验采用输出波长为 1 064 nm、脉宽约为 10 ns 的调 Q 的 Nd:YAG 激光器作为烧蚀激光源, 最大脉冲能量约 150 mJ。由双透镜组和光谱仪构成的收集系统采集激发火花, 光谱仪分辨率为 0.1 nm, 可通过步进电机改变测量波段, 重复率为 0.2 nm。光谱仪成像平面上的光谱信息通过 CCD 进行探测, 并将数据传入计算机处理保存。

### 2.2 样品制备

实验以铜(Cu)含量为 46 mg · kg<sup>-1</sup> 的自然土壤为基础制备 Cu 的梯度浓度样品。自然土壤经过去杂、研磨、过筛后用天平称量分成四等份, 分别添加称量好的氧化铜(CuO)粉末, 同时加入少量稀硝酸和蔗糖水, 在充分搅拌均匀后自然放置风干, 得到 Cu 含量分别为 100, 200, 300 和 400 mg · kg<sup>-1</sup> 的四组样品, 编号依次为 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup>。

### 2.3 检测光谱的测定和谱线归属

实验在空气中进行; 固定激光器功率; 选择合适的火花激发位置进行测量。

如图 2 所示, 实验测定了土壤样品在 320~340 nm 波段内的激光诱导击穿光谱, 谱线显著密集。

综合考虑各元素特征谱线的波长、谱线强度以及所测光谱范围内元素特征谱线的条数, 确定各条谱线的元素归属。

### 2.4 铜元素浓度和谱线强度的关系

对检测光谱进行 FFT 变换, 通过带通滤波, 过滤掉高频

和低频噪声,残留在光谱中的噪声只剩下在整个频段上都有分布的高斯白噪声。

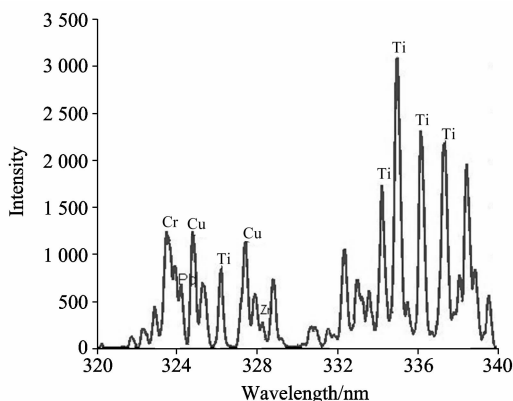


Fig. 2 Detecting spectrum of soil between 320 and 340 nm

如图 3 所示,虚线表示滤波前的检测光谱,实线表示滤波后的检测光谱。滤波后各条谱线的强度均有不同程度的减弱,但谱线的线型依然保持,原有显著谱线仍然存在,谱线之间的相对位置关系并没有发生改变。上述实线光谱是在对原始光谱进行滤波后反变换并将运算产生的负强度值置零得到的,而在实际运算过程中,这一步并不是必须的,滤波结果可以直接用于谱线卷积强度的提取。

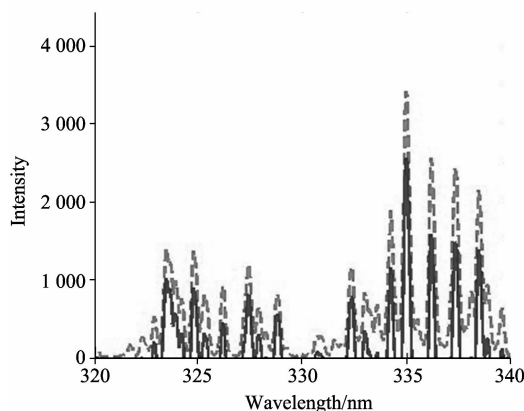


Fig. 3 Comparison between source and filtered detecting spectrum

对于具体的某条实测谱线,由确定好的该谱线的元素归属,查询元素谱线能级简表获得该元素在实测谱线位置最可能出现的特征谱线。用高斯函数拟合元素特征谱线的线型,然后通过和检测光谱卷积获得该实测谱线的卷积强度。重复这个过程,即可获得检测光谱中各条谱线的卷积强度。

由于激光诱导击穿光谱作为微取样分析技术,在强度上受样品制备过程中混合可能不充分、样品表面的几何特性以及其他随机因素的影响而存在起伏<sup>[12]</sup>。因而在实验中采取对样品在表面多个位置进行测量,同一个位置进行多次测量,通过平均多次测量获得的卷积强度来消除这些因素带来的起伏。

表 1 给出了按上述过程测量样品 1#, 2#, 3# 和 4# 得到谱线 Cu 324.75 nm 和 Ti 337.28 nm 的卷积强度。

Table 1 Convolutional intensity of Cu 324.75 nm and Ti 337.28 nm

	1#	2#	3#	4#
Cu	242.51	472.32	467.25	552.97
Ti	1 539.59	1 611.58	1 125.02	949.41

烧蚀激光功率密度的涨落同样对检测光谱信号起伏有着影响,部分消除这种信号起伏的常用方法是计算分析谱线与参考谱线的相对强度<sup>[13]</sup>,即采用内标法确定微量元素的含量。这要求所有被测样品中含有固定含量的某种元素(称之为参考元素),该元素的谱线(参考线)在分析谱线附近,并与分析谱线具有可比的强度。实验样品是由同一批土壤配置而成,里面除了人为添加 CuO 粉末外,没有添加任何其他化学物质。因而 Ti 元素是一个合适的内标元素, Ti 337.28 nm 谱线可以选作 Cu 324.75 nm 分析谱线的参考线。

图 4 给出了样品 1#, 2#, 3# 和 4# 测量得到的 Cu 含量和 Cu(324.75 nm)/Ti(337.28 nm) 卷积强度比值的对应关系,线性系数达到 0.997 9。

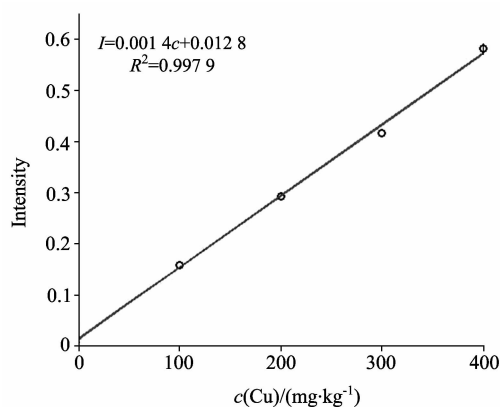


Fig. 4 Calibration curve for Cu in soil

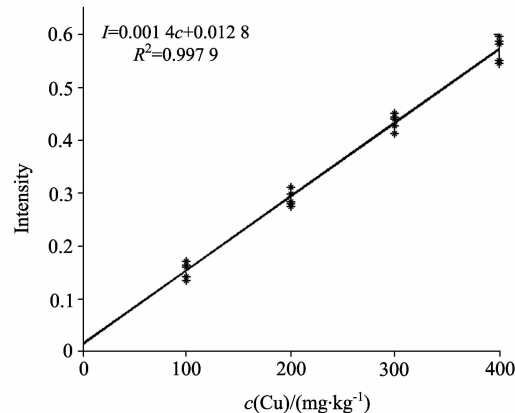


Fig. 5 Result of similar base sample detection

实验计算得到的定标方程与式(6)在形式上具有一致性,而且和忽略自吸效应的 Lomakin-Scherbe 公式<sup>[13]</sup>也是一致的。在采用国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)建议取值的情况下,利用公式  $c_L = k \times S_b / m$ <sup>[14]</sup> 计算得到系统检测限为  $44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

对相近基底样品进行重复实验,结果如图5所示,各次测量结果与定标值的相对误差在10%以内。

### 3 结论

LIBS光谱分析的最终目的在于获得样品的物质组成,而光谱数据分析是利用获得的检测光谱得到样品物质组成的环节,因此对光谱数据的处理是整个LIBS系统中的关键。

结合LIBS光谱数据的特点和测量的基本要求,本文提

出了一种可用于定量分析LIBS光谱数据的方法,实现了发射信号光谱和背景噪声的分离以及元素谱线的强度量化,获得了可以用于定量检测的定标曲线,计算得到土壤中Cu元素的检测限为 $44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,达到国家二级土壤的标准,相对误差控制在10%以内,满足实地检测的要求。

实验中使用的没有针对待测元素进行特别设计,因而方法对于测量土壤中除Cu以外的其他微量金属元素同样适用。对于实现在线快速监测土壤环境质量,治理土壤污染问题具有重要的意义。

### References

- [1] Capitelli F, Colao F, Provenzano M R, et al. *Geoderma*, 2002, 106(1): 45.
- [2] TANG Xiao-shuan, LI Chun-yan, ZHU Guang-lai, et al(唐晓闫, 李春燕, 朱光来, 等). *Chinese J. Lasers (中国激光)*, 2004, 31(6): 687.
- [3] Sirven J B, Bousquet B, Canioni L, et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 385(2): 256.
- [4] Samek O, Beddows D C S, Kaiser J, et al. *Opt. Engng.*, 2000, 39(8): 2248.
- [5] Lo K M, Cheung N H. *Appl. Spectroscopy*, 2002, 56(6): 682.
- [6] David W Hahn, Prasoon K Diwakar, Philip B Jackson. *CLEO 2008, CMQ5*, 2008.
- [7] Corsi M, Cristoforetti G, Palleschi V, et al. *Eur. Phys. J. D*, 2001, 13: 373.
- [8] YU Le, ZHAO Hua-feng, MA Xiao-hong, et al(于乐, 赵华凤, 马晓红, 等). *Laser Journal(激光杂志)*, 2008, 29(5): 64.
- [9] Sarzyński A, Skrzeczanowski W, Marczak J, et al. *Proc. of SPIE*, 2007, 6618: 66180V.
- [10] Aragón C, Aguilera J A. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, 63: 893.
- [11] Mario Capitelli, Francesco Capitelli, Alexander Eletsii. *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, 55(2): 559.
- [12] Kim D E, Yoo K J, Park H K, et al. *Appl. Spectroscopy*, 1997, 51(1): 22.
- [13] XIN Ren-xuan(辛仁轩). *Plasma Emission Spectrum Analyze(等离子体发射光谱分析)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 117.
- [14] Huang Jer-Shing, Ke Ching-Bin, Huang Li-Shing, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57(1): 35.

## Quantitative Determination of Trace Heavy Metals in Polluted Soil by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

WU Wen-tao, MA Xiao-hong\*, ZHAO Hua-feng, ZHENG Ze-ke, ZHANG Min, LIAO Yan-biao  
Department of Electronic Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract** Based on laser induced breakdown spectroscopy data analysis, a quantitative determination method of elements was introduced. This method takes the advantage of Fourier analysis to study different part of the spectrum-white noise, thermal radiation and emission spectral lines. Through band-pass filter, emission spectral lines and most noise were separated, only a little white noise was missed. By calculated similarity between detected line and its corresponding unit characteristic line, convolution intensity was introduced to measure the detected line intensity. With Cu 324.75 nm as the analysis line and Ti 337.28 nm as the base line, the way of separating spectrum mentioned before was carried out to detect trace Cu pollution in soil. Results contained two bright spots. First, The correlation coefficient between Cu concentration and the spectral intensity was up to 0.997 9. Last but not the least, the detectability of Cu in soil was  $44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , which is below the trace element thresholds for Class 2 soil used in the environmental quality standard for soil in China. At the same time, the relative error is always below 10%. Therefore the feasibility of this method for portable and instant detection of heavy metals in polluted soil was verified.

**Keywords** Laser induced breakdown spectroscopy; Quantitative determination; Heavy metals; Polluted soil

\* Corresponding author

(Received Mar. 28, 2010; accepted Jun. 30, 2010)