

内标元素强度筛选法在激光诱导击穿光谱定量分析土壤标样中铁钛锶的应用

赵书瑞, 王华丽, 卢孟柯

(保定学院物理与电子工程系, 河北保定 071000)

摘要: 利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术进行光谱定量分析时, 由于实验条件不稳定造成的测量结果检出限高、测量精确度低的问题一直是一个亟待解决的难题。实验选取地质矿产部化探分析质量监控站的标准土壤样品为分析样品, 以波长为 1064 nm 的 Nd: YAG 激光器为激发光源, 脉冲重复频率 1 Hz, 通过激光诱导击穿光谱实验装置采集土壤样品在 420~440 nm 范围内的等离子体光谱图。采用以内标法为基础的数据平均处理和内标元素强度筛选法(即以选定的内标元素谱线强度为参考, 进行数据筛选)处理数据分别分析了待测样品中的 Fe、Ti 和 Sr 元素的含量并进行了对比, 利用内标元素强度筛选法测得 Fe、Ti 和 Sr 的质量分数分别为 68.4 mg/g、10777 $\mu\text{g/g}$ 和 75.5 $\mu\text{g/g}$, 相对误差由平均法测得的 10.60%、3.20% 和 8.57% 降低为 2.01%、0.21% 和 1.95%。说明内标元素强度筛选法处理数据可以减少数据处理量, 简化数据处理过程并提高分析精度, 尤其适用于激光能量输出不稳定、时间延迟较难控制的实验条件下的物质成分定量分析。

关键词: 激光诱导击穿光谱(LIBS); 内标法; 谱线相对强度; 内标元素强度筛选法; 土壤
文献标志码: A **文章编号:** 1000-7571(2018)07-0033-05

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种方便快捷的光谱定性、定量分析技术。其具有对样品处理简单、分析速度快、可以对样品进行近似无损分析等优点, 目前已被广泛应用到许多领域, 例如工业生产中合金成分的检测、土壤中重金属的检测、矿石成分的检测、水质检测以及太空检测等, 尤其对于难溶、难熔物成分分析更具有巨大的优越性^[1-3]。然而激光诱导等离子体的产生、膨胀及消失是一个非常复杂的过程, 其间等离子体的温度和电子密度都在发生迅速变化^[4-5], 谱线的稳定性很差, 另外, 激光输出能量的波动性、采样延迟时间的差异以及环境条件不稳定性等都会影响激光等离子体的光谱强度、信噪比和背景强度^[6-8]。实验中经常通过改善实验条件和优化数据处理的方法来降低 LIBS 技术的检出限、提高灵敏度和精确度, 内标法是最常用的方法之一。对于内标元素含量近似相同的分析样品, 本文提出了内标元素强度筛选法进行数据处理, 与常用的多次测量取平均法比较, 此方法具有数据处理简

单、精确度高等优点, 可以降低由于激光输出不稳定性及实验条件较难控制对定量分析带来的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

本实验采用 QJ-300A 型 Nd: YAG 激光器(北京奥依特科技有限责任公司): 脉宽 10 ns, 能量约 280 mJ, 重复频率为 1、5、10、20 Hz; 单透镜照明系统; SP-2758 型光谱仪(美国普林斯顿公司): 光栅刻线 1800 条/nm, 闪耀波长 500 nm, 分辨率 0.022 nm, 工作光谱区 320~715 nm; CCD 接收系统(分辨率: 0.06 nm); 计算机数据处理系统; TP-12 t 型压片机(天津市拓普仪器有限公司)。

1.2 样品处理

本实验样品采自地质矿产部化探分析质量监控站的标准土壤样品, 编号为 GSS-2、GSS-4、GSS-5、GSS-6、GSS-7、GSS-16。由于土壤样品中 Mn 元素含量很低, 在土壤标样中加入化学纯 MnO₂ 添加

收稿日期: 2017-12-26

基金项目: 河北省高等学校科学技术指导项目(Z2017150)

作者简介: 赵书瑞(1973—), 女, 副教授, 硕士, 主要从事光谱学研究工作; E-mail: bdxysr@126.com

剂,制备成 Mn 质量分数为 2% 的实验样品。样品再经研钵研磨至 200 目(约 74 μm),自然风干后加入化学纯蔗糖过饱和溶液,经压片机压制成质量为 1.5 g、厚度约为 5.1 mm、直径约为 13 mm 的圆片,压制过程中压力为 9 t,时间为 5 min。

1.3 实验方法

实验装置如图 1^[8] 所示, Nd: YAG 激光器的输出波长为 1064 nm, 激光束经聚焦透镜聚焦于样品表面, 样品位于 1 个三维可调的载物台上, 载物台由 1 个马达带动可平稳转动以保证激光每次都作用于样品的不同位置, 载物台上下可通过 1 个游标卡尺精确调整其高度, 与激光输出同光路、同频率的氙灯光斑可提前精确定位激光束作用于样品的位置。实验中光谱仪狭缝为 0.2 mm, 调整载物台高度使激光束聚焦于样品表面以下 5 mm, 激光输出频率为 1 Hz, 3 个脉冲叠加 1 次采谱。

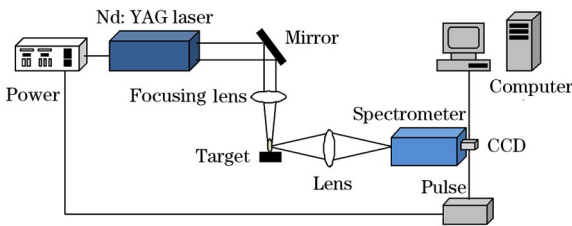


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS

2 实验结果与分析

2.1 谱线强度波动性的研究

由于等离子体的辐射受激光输出能量不稳定性影响, 另外采样时延迟时间的差异、实验条件的波动性都会影响到谱线强度、谱线信背比, 从而影响到微量元素定量分析的结果。本实验在激光输出 1 Hz 的条件下连续采谱 30 次, 由于实验中采集到的谱线图中不同元素谱线强度变化规律相似, 因此选择谱线强度较强的 FeI 363.360 nm 为分析谱线, 分析 FeI 363.360 nm 谱线强度的波动性, 谱线强度的相对标准偏差(RSD)为 7.17%, 谱线强度波动图如图 2 所示。此结果说明在实验过程中, 谱线强度波动性是一个很难避免的问题, 直接影响了分析结果的精确度和检出限^[8]。

2.2 多次激发取平均法和谱线强度筛选法处理数据的对比分析

本实验采用编号 GSS-2、GSS-5、GSS-6、GSS-7、GSS-16 样品为已知样品, GSS-4 为分析样品, 各样品中 Fe、Ti、Sr、Mn 元素标准含量值如表 1 所示。由

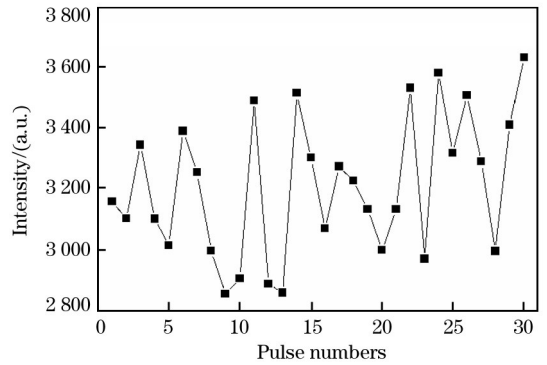


图 2 相同实验条件下的谱线强度波动性

Fig. 2 The volatility of spectral line intensity under the same experiment conditions

表 1 样品中各元素含量

Table 1 Content of each element in samples

元素 Element	项目 Item	含量 Content/(μg/g)					
		GSS-2	GSS-4	GSS-5	GSS-6	GSS-7	GSS-16
Fe*	认定值	23.9	69.8	86.1	55.0	127.7	36.9
	实际值	23.1	67.5	83.2	53.2	123.4	35.6
Ti	认定值	2710	10800	6300	4400	20100	5780
	实际值	2624	10458	6100	4250	1956	5600
Sr	认定值	187	77	41	39	26.6	68
	实际值	181	75	40	38	26	66
Mn	认定值	513	1430	1370	1460	1780	441

注: Fe 的计量单位为 mg/g。

表 1 可知土壤样品中 Mn 元素含量很低, 实验中通过在标准样品中加入化学纯 MnO₂ 的方法配置 Mn 质量分数为 2% 的实验样品, 加入 MnO₂ 后样品中 Fe、Ti、Sr 元素实际含量值也如表 1 所示。

采用内标法进行定量分析时, 选择内标元素 Mn 与待测元素组成的谱线线对如表 2 所示。

表 2 待测元素与内标元素谱线

Table 2 Measured element and the internal standard element lines

项目 Item	分析线对(I)		分析线对(II)		分析线对(III)	
	Fe(I)	Mn(I)	Ti(I)	Mn(I)	Sr(II)	Mn(I)
波长(λ)/nm	407.174	404.136	398.976	403.076	407.771	403.449
激发电位(E _i)/eV	4.65	5.18	3.12	3.08	3.04	3.08

根据内标法公式^[6-7]:

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg C + \lg A \quad (1)$$

式中: I₁ 和 I₂ 表示待测元素和内标元素谱线相对

强度; C 表示待测元素的含量; A 为实验常数; b 为自吸系数。

根据实验测得待测元素与内标元素谱线相对强度值,利用 Origin 软件绘制 $\lg \frac{I_1}{I_2} - \lg C$ 校准曲线。

根据实验测得的待测元素 $\lg \frac{I_1}{I_2}$ 值,由校准曲线计算待测元素含量。为了减小实验条件波动性引起的测量误差,一般都采用在相同条件下多次测量取平均的方法来提高测量精确度,表 3 是 10 次采谱取平均

表 3 平均值数据表
Table 3 The averaged data

项目 Item	GSS-2	GSS-4	GSS-5	GSS-6	GSS-7	GSS-16
$\lg \frac{I_{Fe}}{I_{Mn}}$	0.13057	0.022235	0.05116	0.03505	0.08722	-0.05015
$\lg \frac{I_{Ti}}{I_{Mn}}$	-0.48338	-0.1349	-0.21056	-0.31784	-0.00752	-0.26377
$\lg \frac{I_{Sr}}{I_{Mn}}$	0.13994	-0.24431	-0.56341	-0.59862	-0.90765	-0.40348

得到的数据。

图 3 是根据表 3 中样品 GSS-2、GSS-5、GSS-6、GSS-7、GSS-16 的数据,利用 Origin 8.0 软件得到的校准曲线。

由图 3 校准曲线计算得 GSS-4 待测样品中 Fe、Ti 和 Sr 的质量分数分别为 77.2 mg/g、10452 μ g/g、83.6 μ g/g(根据 MnO_2 的加入量进行了换算)。与认定值比较,测量结果的相对误差为 10.60%、3.20%

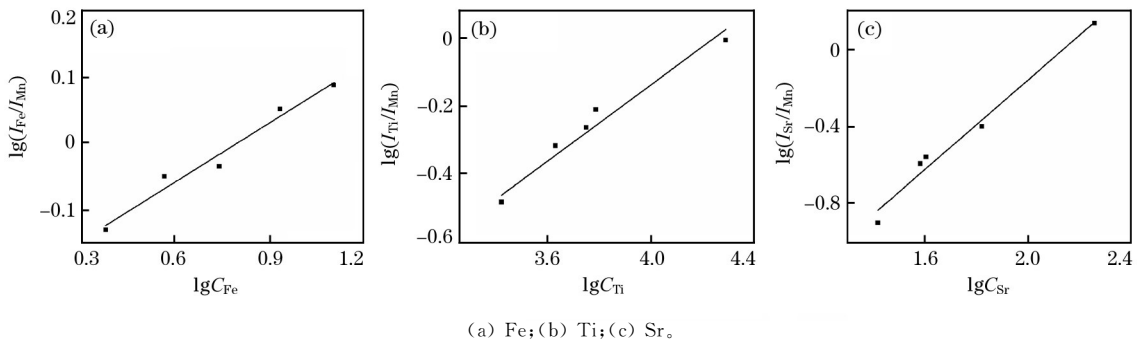


图 3 由平均数据得到的校准曲线

Fig. 3 Calibration curves obtained by the averaged data

和 8.57%。

多次测量取平均可以减小误差,而由于激光输出的不稳定性、不同样品激光聚焦高度的误差、采样延迟时间的差异以及环境条件的微小波动等原因引起的谱线强度波动较难通过取平均法来减小。为了提高实验数据的稳定性,许多学者通过优化实验条件^[9-10]、在数据处理过程中改善数据处理方法^[11]以及采用双谱线^[12]、多谱线^[13]内标法等来提高测量精确度。如果内标元素在不同样品中含量近似相等,那么理论上在实验条件完全相同的情况下激发各个型号的样品得到的光谱图中,内标元素的谱线强度应该相等。因此本实验在数据处理时采用内标元素强度筛选法,即在每个型号样品激发采集的 10 次光谱图中,以与待测元素匹配的内标元素谱线强度值

为参考,选取各样品中内标元素谱线强度近似相等的某一次激发为分析谱图,根据谱图读取内标元素和待测元素的谱线强度,再根据公式(1)进行计算。筛选后的数据如表 4 所示。

根据表 4 中 GSS-2、GSS-5、GSS-6、GSS-7、GSS-16 的实验数据,由 Origin 8.0 拟合 $\lg \frac{I_1}{I_2} - \lg C$ 校准曲线如图 4 所示。

由图 4 校准曲线计算得 GSS-4 待测样品中 Fe、Ti 和 Sr 的质量分数分别为 68.4 mg/g、10777 μ g/g 和 75.5 μ g/g(根据 MnO_2 的加入量进行了换算),与认定值进行比较,测量相对误差分别为 2.01%、0.21%和 1.95%。说明通过数据筛选进行数据处理,测量精确度得到了改善。

表 4 筛选数据表
Table 4 The screened data

项目 Item	GSS-2	GSS-4	GSS-5	GSS-6	GSS-7	GSS-16
$\lg \frac{I_{Fe}}{I_{Mn}}$	-0.112 56	0.025 626	0.076 11	0.007 11	0.128 54	-0.021 37
$\lg \frac{I_{Ti}}{I_{Mn}}$	-0.556 44	-0.210 72	-0.279 63	-0.367 29	-0.092 64	-0.298 58
$\lg \frac{I_{Sr}}{I_{Mn}}$	0.147 97	-0.284 88	-0.683 76	-0.526 09	-0.861 32	-0.263 45

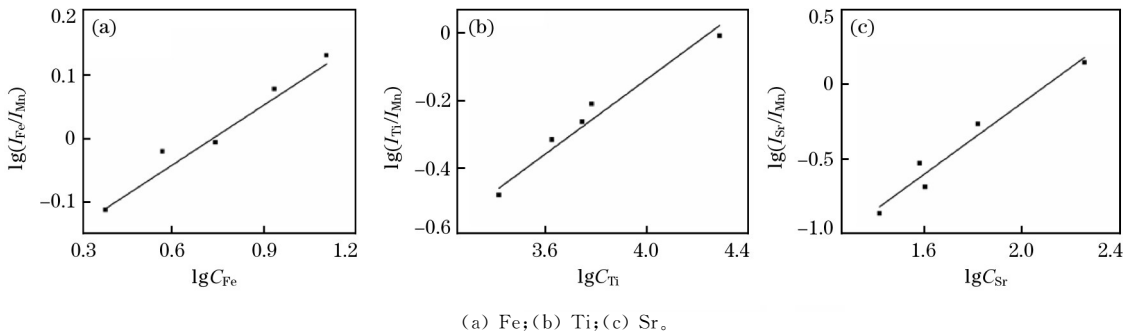


图 4 经筛选数据得到的校准曲线
Fig. 4 Calibration curves obtained by the screened data

3 实验结论

利用 LIBS 技术进行光谱定量分析时,内标法是常用的数据处理方法之一,但是由于实验条件的难以控制造成的测量结果精确度低的问题一直是一个亟待解决的难题。本实验是在内标法的基础上,对内标元素谱线强度预先进行数据筛选处理,相比常规的平均法数据处理,分析结果的精确度得到了不同程度的提高。实验样品选取地质矿产部化探分析质量监控站的标准土壤样品为分析样品,分析 GSS-4 编号样品中 Fe、Ti 和 Sr 元素的含量,测量相对误差由 10.60%、3.20% 和 8.57% 降低为 2.01%、0.21% 和 1.95%。说明根据内标元素谱线强度进行数据筛选的数据预处理法是提高分析精确度的一种新思路,并且数据处理简单,尤其适用于激光输出不稳定、时间延迟较难控制等原因造成的谱线强度波动性较大的情况,如果实验中配合计算机软件进行数据筛选,数据处理速度及结果会更理想。

参考文献:

[1] 陈金忠,王敬,宋广聚,等.激光诱导击穿光谱的近期发展与应用[J].科学通报,2016,61(10):1086-1098.
CHEN Jin-zhong, WANG Jing, SONG Guang-ju, et al. Recent development and application of laser induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Science Bulletin,

2016, 61(10): 1086-1098.
[2] 章婷婷,舒嵘,刘鹏希,等.远程激光诱导击穿光谱技术分析岩石元素成分[J].光谱学与光谱分析,2017,37(2): 594-598.
ZHANG Ting-ting, SHU Rong, LIU Peng-xi, et al. Element analysis of rock with remote laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(2): 594-598.
[3] 葛锦蔓,苏俊宏,徐均琪,等.激光诱导击穿光谱在薄膜损伤分析中的应用[J].光子学报,2016,45(4):0414004-1-0414004-6.
GE Jin-man, SU Jun-hong, XU Jun-qi, et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to analysis of thin-film damage[J]. Acta Photonica Sinica, 2016, 45(4): 0414004-1-0414004-6.
[4] 张勇,许涛,刘英,等.发射光谱法对早期激光诱导铝合金等离子体诊断研究[J].光谱学与光谱分析,2017,37(7): 2210-2215.
ZHANG Yong, XU Tao, LIU Ying, et al. Early stage diagnostics for laser-induced aluminum alloy with optical emission spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(7): 2210-2215.
[5] Fisher B T, Johnsen H A, Buckley S G, et al. Temporal gating for the optimization of laser-induced breakdown spectroscopy detection and analysis of toxic metals[J]. Appl. Spectrosc., 2001, 55(10): 1312-1319.
[6] 周卫东,刘艳杰,黄基松.工作参数对激光诱导土壤等离

- 子体光谱特性的影响[J].大气与环境光学学报,2016,11(5):361-365.
- ZHOU Wei-dong, LIU Yan-jie, HUANG Ji-song. Effect of parameters on spectrum characteristics of laser induced soil plasma[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2016, 11(5): 361-365.
- [7] Jin Yu, Qianli Ma, V.m.Ros, et al. Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source[J]. Front. Phys., 2012, 7(6): 649-669.
- [8] 赵书瑞,赵志巍,王华丽,等.激光频率对激光诱导等离子体特性的影响[J].冶金分析,2017,37(6):9-13.
- ZHAO Shu-rui, ZHAO Zhi-wei, WANG Hua-li, et al. The affection of the laser frequency on the laser-induced soil plasma[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(6): 9-13.
- [9] 李百慧,高勋,宋超,等.磁空混合约束激光诱导Cu等离子体光谱特性[J].物理学报,2016,65(23):235201-1-235201-6.
- LI Bai-hui, GAO Xun, SONG Chao, et al. Laser induced plasma spectral characteristics of Cu with magnetically and spatially combined constraint[J]. Acta Phys. Sin., 2016, 65(23): 235201-1-235201-6.
- [10] Jose V.Pastor, Jose M.Garcia-oliver, Antonio Garcia, et al. Laser induced plasma methodology for ignition control in direct injection sprays[J]. Energy Conversion and Management, 2016, 86(4): 144-156.
- [11] Zong Hou, Zhe Wang, Lizhe Li, et al. Improving data stability and prediction accuracy in laser-induced breakdown spectroscopy by utilizing a combined atomic line algorithm[J]. J. Anal. At. Spectrom., 2013, 28(1): 107-113.
- [12] 刘莉.双谱线内标对激光诱导击穿光谱稳定性的改善[J].激光技术,2015,39(1):90-95.
- LIU Li. Stability improvement of laser-induced breakdown spectroscopy based on dual-line internal standard[J]. Laser Technology, 2015, 39(1): 90-95.
- [13] 张雷,马维光,闫晓娟,等.激光诱导等离子体光谱用于煤中氧的定量分析[J].量子光学学报,2011,17(1):70-76.
- ZHANG Lei, MA Wei-guang, YAN Xiao-juan, et al. Quantitative analysis of oxygen in coal by laser-induced plasma spectroscopy[J]. Acta Sinica Quantum Optica, 2011, 17(1): 70-76.

Application of internal standard element intensity-screening in quantitative analysis of iron, titanium and strontium in soil standard sample by laser induced breakdown spectroscopy

ZHAO Shu-rui, WANG Hua-li, LU Meng-ke

(Department of Physics and Electronic Engineering, Baoding University, Baoding 071000, China)

Abstract: During the quantitative analysis by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), the problem of high detection limit and low measurement precision due to the instability of experimental conditions was always a challenge to be solved. The soil standard sample from Quality Control Station of Ministry of Geology and Mineral Resources for geochemical analysis was selected as the test sample. The Nd : YAG laser with wavelength of 1064 nm was used as the excitation light source. The pulse repetition frequency was 1 Hz. The plasma spectra of soil sample in range of 420-440 nm was collected using LIBS experimental device. The data average processing based on internal standard method and internal standard element intensity-screening method (i. e., the spectral intensity of selected internal standard element was used as reference for data screening) were used for the analysis and comparison of Fe, Ti and Sr contents in test samples, respectively. The measured mass fraction of Fe, Ti and Sr by internal standard element intensity-screening method was 68.4 mg/g, 10777 $\mu\text{g/g}$ and 75.5 $\mu\text{g/g}$, respectively. The relative error was reduced to 2.01%, 0.21% and 1.95% from 10.60%, 3.20% and 8.57% by average method, respectively. The results indicated that the internal standard element intensity-screening method could reduce the data processing capacity, simplify the data handling process and improve the analysis precision. Particularly, the proposed method was suitable for the quantitative analysis of composition under experimental conditions when the laser energy output was unstable and the time delay was hardly controlled.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); internal standard method; relative intensity of spectral line; internal standard element intensity-screening method; soil