

DOI:10.16136/j.joel.2023.04.0255

基于磁场约束下激光诱导击穿光谱技术的重金属检测研究

孙佳星^{1,2,3}, 李红莲^{1,2,3}, 吕贺帅^{1,2,3}, 李小亭^{1,2,3}, 吴启东⁴, 杨小娜^{4*}

(1. 河北大学 质量技术监督学院, 河北 保定 071002; 2. 计量仪器与系统国家地方联合工程研究中心, 河北 保定 071000; 3. 河北省能源计量与安全检测技术重点实验室, 河北 保定 071000; 4. 河北白沙烟草有限责任公司 保定卷烟厂工艺质量部, 河北 保定 071000)

摘要:为提高激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术定量分析的精度,开展了磁场约束下 LIBS 技术对土壤中重金属元素检测的研究,并采用多谱线强度归一化内标法进行数据处理。通过比较磁场强度分别为 0 T、0.3 T、0.8 T、1.25 T 时的光谱特性,得到光谱强度和信噪比(signal-to-noise ratio, SNR)随磁场强度增大而增大,在 1.25 T 磁场强度时,样品元素 Cd 和 Cu 的光谱强度和 SNR 要比无磁场作用分别增强了 34.77%、56.33% 和 40.83%、74.12%,构建了磁场强度为 1.25 T 时的 Cd 和 Cu 元素定量分析模型。结果显示,相对于传统内标法,采用多谱线强度归一化内标法的元素检测限分别从 52.78 mg/kg 和 49.18 mg/kg 降低到 23.87 mg/kg 和 18.06 mg/kg;相关系数分别从 0.9613 和 0.9427 提高到 0.9969 和 0.9993。本实验研究改善了 LIBS 的光谱特性,提高了定量分析的精度,采用多谱线强度归一化内标法降低了重金属的检出限和测量误差。

关键词:激光诱导击穿光谱技术;磁场约束;重金属元素;定量分析

中图分类号:O657.38 文献标识码:A 文章编号:1005-0086(2023)04-0422-07

Detection of heavy metals based on laser-induced breakdown spectroscopy under magnetic field constraints

SUN Jiaying^{1,2,3}, LI Honglian^{1,2,3}, LV Heshuai^{1,2,3}, LI Xiaoting^{1,2,3}, WU Qidong⁴, YANG Xiaona^{4*}

(1. School of Quality and Technology Supervising, Hebei University, Baoding, Hebei 071000, China; 2. National and Local Joint Engineering Center of Measuring Instruments and Metrology Systems, Baoding, Hebei 071000, China; 3. Hebei Key Laboratory of Energy Measurement and Safety Testing Technology, Baoding, Hebei 071000, China; 4. Hebei Baisha Tobacco Co., Ltd., Baoding Cigarette Factory Process Quality Department, Baoding, Hebei 071000, China)

Abstract: In order to improve the accuracy of quantitative analysis of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology, the research on the detection of heavy metal elements in soil by LIBS technology under the confinement of magnetic field was carried out, and the data were processed by multi spectral line intensity normalized internal standard method. By comparing the spectral characteristics when the magnetic field intensity was 0 T, 0.3 T, 0.8 T and 1.25 T, respectively, it was obtained that the spectral intensity and signal-to-noise ratio (SNR) increased with the increase of magnetic field intensity. When the magnetic field intensity was 1.25 T, the spectral intensity and SNR of Cd and Cu were 34.77%, 56.33%, 40.83% and 74.12% higher than that without magnetic field, respectively. The quantitative analysis model of Cd and Cu was constructed when the magnetic field intensity was 1.25 T. The results

* E-mail:15128287772@163.com

收稿日期:2022-04-11 修订日期:2022-06-14

基金项目:国家自然科学基金(62173122)、河北省自然科学基金重点项目(F2021201031)和河北省引进留学人员资助项目(C20210312)资助项目

showed that compared with the traditional internal standard method,the element detection limits of the multi spectral intensity normalized internal standard method were reduced from 52.78 mg/kg and 49.18 mg/kg to 23.87 mg/kg and 18.06 mg/kg, respectively. The correlation coefficients increased from 0.9613 and 0.9427 to 0.9969 and 0.9993, respectively. In this experiment, the spectral characteristics of LIBS are improved,the accuracy of quantitative analysis is improved,and the detection limit and measurement error of heavy metals are reduced by using the multi spectral line intensity normalization internal standard method.

Key words:laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); magnetic field constraint; heavy metal elements; quantitative analysis

0 引 言

激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术是一种物质成分分析技术,可以作用于固态、液态、气态样品表面,具有无损、原位、实时检测等优点^[1],因此,LIBS 技术被广泛应用于冶金工业^[2,3]、地质勘探^[4,5]环境监测^[6-8]等领域。但是 LIBS 技术相比于其他传统化学检测方法,存在检出限较高、灵敏度较低等问题,因此,提高 LIBS 技术检测精度逐步成为研究热点。

磁场约束可以有效改善 LIBS 的光谱特性,许东华等^[9]使用飞秒 LIBS 技术在 0.67 T 的稳磁场约束下观察到 Cu 等离子体光谱信号有所增强,等离子体温度和电子密度均有提高。AKHTAR 等^[10]进行了磁场约束下 LIBS 实验,分析对比了无磁场约束和磁场强度为 0.3 T 的情况下光谱强度的变化,结果表明,相比于无磁场约束,在磁约束下提高了元素的光谱强度,降低了检出限。杨彦伟等^[11]使用磁场中心强度为 0.5 mT 的磁铁约束 LIBS 技术产生的等离子体,发现等离子体光谱强度增强,Ni 元素的检出限降低。

综上所述,磁场约束装置相比其他约束装置结构简单,制作容易,不易受其他外界因素影响,因此被科研工作者广泛应用,但针对不同磁场强度下光谱特性研究较少,本文将开展不同磁场强度对光谱特性影响的研究。

1 实验测试系统及原理

实验装置示意图如图 1 所示。激光光束由输出波长为 532 nm 的 Nd:YAG(型)激光器(北京镭宝光电技术有限公司,Vitle 200)发出,透过聚焦透镜作用在样品表面,调整光纤探头位置,确保充分接收等离子体信号,经光谱仪(美国海洋光学公司,MAX2500+)分析后传入电脑端呈现光谱数据。设置脉冲激光能量 88 mJ、延迟时间 0.5 μs、透镜与样品之间的距离 98 mm,样品放在三维可调载物台上,用来调整激光打在样品表面的位置,

并在样品两侧放置自制的磁场约束装置,如图 2 所示,磁场由两块极性相反的永磁铁产生,调整左右两块磁铁的距离,使其产生最大磁场。

在称取好的土壤粉末样品中分别加入不同质量的 CdCl₂ 和 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 纯试剂,如表 1 所示。对样品进行充分研磨,然后加入少量饱和蔗糖溶液以增加样品粘性利于后续压片,再混合搅拌均匀研磨 10 min,最后称取相同质量的土壤样品放入压片机制样,使用烘干箱进行 80 ℃ 烘干后备用。

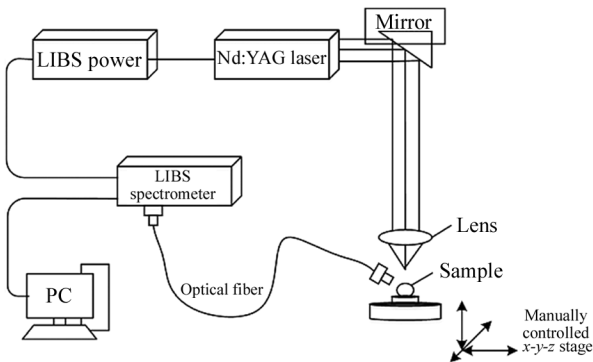


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

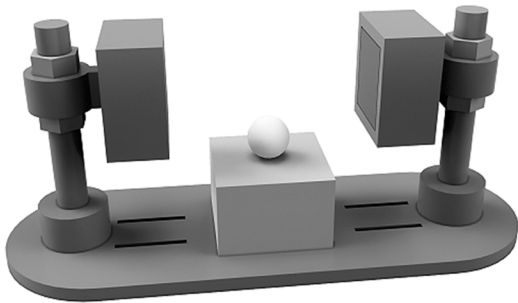


图 2 磁场装置图

Fig. 2 Diagram of magnetic field device

表 1 自制样品元素浓度/%

Tab. 1 Elemental concentration of homemade samples/%							
Sample number	1	2	3	4	5	6	7
Cu content	0.09	0.15	0.20	0.35	0.50	0.80	1.00
Cd concent	0.08	0.12	0.20	0.30	0.50	0.80	1.00

的对比图。磁场强度为 0 T 时,Cd 原子和 Cu 原子的光谱强度值分别为 11 820、4 000;其 SNR 分别为 15.4、5.4。不同的磁场强度,增加幅度也有所不同,在 1.25 T 磁场强度时,样品元素 Cd 和 Cu 的光谱强度与无磁场作用相比增加 34.77%、56.33%,SNR 增加 40.83%、74.12%。根据调研可知,磁场强度越大,磁场对等离子体的约束力越大,留存在磁场区域的等离子体数量明显增多,使得电子密度提高,等离子体温度提升^[14]。

在磁场的作用下,会产生 Zeeman 效应^[15]。判别光谱谱线是否分裂主要是观察磁场约束与无磁场约束下的光谱谱线形状,分析磁场约束与无磁场约束下的谱线半高全宽(full width half maximum, FWHM)数值。表 2 是不同磁强下 Cd 元素的谱线宽度。图 7 是不同磁场强度时的 Cd I 288.08 nm 的谱线轮廓。

表 2 不同磁强下 Cd I 的谱线宽度
Tab. 2 Spectral line widths of Cd I under different magnetic intensities

Strong magnetic	FWHM /nm			
	0 T	0.3 T	0.8 T	1.25 T
Cd I 288.08 nm	0.252 4	0.252 5	0.261 8	0.268 5

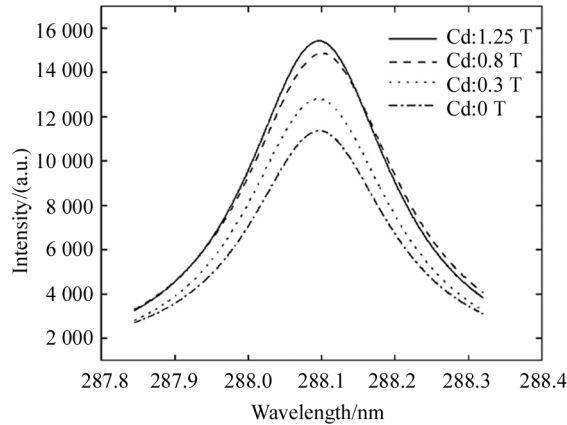


图 7 不同磁强下 Cd I 288.08 nm 的谱线轮廓
Fig. 7 Spectral contour of Cd I at 288.08 nm under different magnetic intensities

由图 7 可知,在不同的磁场强度下,图中 4 条光谱线的峰值轮廓明显,两侧呈对称,由表 2 得到当磁场强度从 0.3 T 增加至 1.25 T 时,与未加入磁场的光谱线宽度相比较分别增幅 0.039%、3.724%、6.378%,调研发现增幅值在 10% 以内均是正常增幅。因此,施加以上磁场强度时,光谱线宽度均未出

现 Zeeman 分裂现象,根据光谱强度和 SNR,本实验选择磁场强度 1.25 T 时进行实验分析。

等离子体达到局部热力学状态需要一定时间,通过观察电子密度和等离子体温度参数变化分析磁场约束的作用,有无磁场约束下的等离子体参数间演化曲线如图 8 所示。

从图 8 可以看到,在磁场约束下,延迟时间小于 1.5 μs 时,与无磁场相比等离子体温度和电子密度均提高。磁场约束的存在可以有效地阻碍等离子体的扩散,等离子体羽体积被限制在相对较小的体积内,磁场区域内的粒子碰撞增加,等离子体内能增加,磁场内部加热。当延迟时间大于 1.5 μs 时,等离子体温度快速降低,延迟时间 2.0 μs 之后,等离子体温度小于不加磁场时的值;当延迟时间大于 2.6 μs 时,电子密度小于不加磁场时的值。

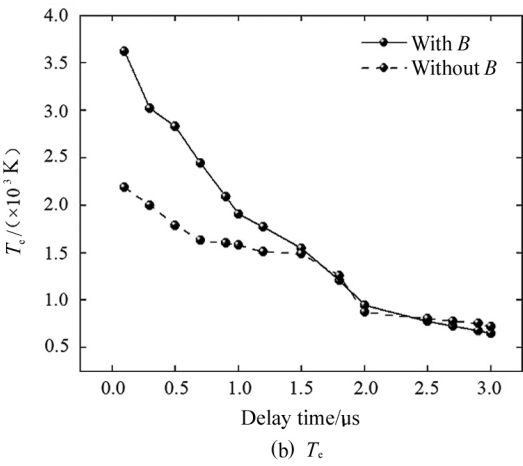
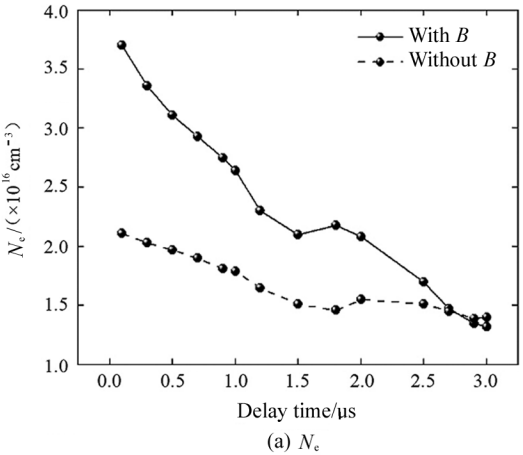


图 8 有无磁场约束下的等离子体参数间演化曲线:
(a) 电子密度;(b) 等离子体温度
Fig. 8 Evolution curves of plasma parameters with or without magnetic field constraints:
(a) N_e ; (b) T_e

分析认为,产生的等离子体以半球形状向外膨胀,在磁场对空间进行约束的条件下,等离子体中的离子和自由电子都会受到洛伦兹力影响,因此等离子体在向外膨胀时受到了限制,进而其膨胀速度被降低。根据磁流体动力学原理(magneto hydro dynamics,MHD)的解释,在MHD方程下,磁场在垂直磁力线方向的磁压力是 $B^2/2\mu_0$ 。其中, B 是磁感应线强度, μ_0 是真空中磁导率。因此,等离子体受到磁压力的作用,磁力线束缚了等离子体的运动,在很大程度上降低了等离子体膨胀速度。磁约束下的等离子体膨胀减速可以表示为^[16]:

$$\frac{V_2}{V_1} = (1 - \frac{1}{\beta})^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

式中, V_1 和 V_2 分别为等离子体在磁场中临近的膨胀速度, β 可表示为:

$$\beta = \frac{8\pi nkT_e}{B^2}, \quad (3)$$

式中, n 是电子密度(cm^{-3}), k 是玻尔兹曼常数, T_e 是等离子体温度(K), B 是磁场强度(T)。根据公式,等离子体参数 β 与磁场强度 B 成反比,与 n 、 T_e 成正比。

综上所述,采用磁场约束对等离子体进行束缚时,本质上是通过约束压缩了等离子体所占空间体积,从而增加了等离子体内部的电子-离子的碰撞几率,也在一定程度上有效提升了电子密度,因此原子光谱的辐射会被增强。

2.3 重金属元素定量分析

根据式 $I = aC^b$,可知谱线的光谱强度与元素含量成正比。LIBS技术的重复性差和土壤基体效应等因素会很大程度上影响光谱强度的变化,从而增大LIBS技术的测量误差,影响重金属元素检测精度。针对以上问题,提出多谱线强度归一化内标法对测得的光谱数据进行分析。基于多谱线强度归一化内标法光谱数据处理方法的推导公式如下:

根据 $I = aC^b$,以五条分析线和五条内定标线为例:

$$\frac{I_m}{I_n} = \frac{I_{m1} + I_{m2} + I_{m3} + I_{m4} + I_{m5}}{I_{n1} + I_{n2} + I_{n3} + I_{n4} + I_{n5}}. \quad (4)$$

取对数得: $\lg \frac{I_m}{I_n} = b \lg \frac{C_m}{C_n} + A$, $A = \lg \frac{A_m}{A_n}$, 则

$\lg \frac{I_m}{I_n} = b \lg C + \lg A$, I 是光谱强度, m 是被测元素谱线, n 是内标谱线, b 是自吸收系数, C 是被测元素浓度, A 是常数,则 $\lg \frac{I_m}{I_n} = \lg C + \lg A$ 。根据光谱特性

和叠加原理将同一元素不同波长的多个光谱强度值相加,一定程度上可以有效地提高测量的准确度。

选择分析线和内定标线条数时,对一条和五条分析线进行了对比:

如图9所示,使用Fe I 401.45 nm处的谱线作为内标作为参考谱线,对Cd I 288.08 nm和Cu I 324.75 nm使用传统内标法进行定量分析,得到Cd元素和Cu元素的 R^2 分别为0.9613、0.9427。

如图10所示,采用多谱线强度归一化内标法定量分析时,根据谱线选取原则分别选择了Fe I 401.45 nm、404.58 nm、406.53 nm、417.56 nm、430.79 nm,Cd I 214.35 nm、226.38 nm、249.52 nm、274.85 nm、288.08 nm,Cu I 222.57 nm、229.38 nm、324.75 nm、327.39 nm、406.26 nm的五条谱线。由五条分析谱线和五条内定标谱线得到的Cd、Cu的 R^2 分别为0.9969、0.9993,与选取一条内定标谱线的校正决定系数0.9613、0.9427相比,线性关系相关性提高,满足本次实验定量分析的要求。证明多谱线强度归一化内标法可以有效改善检测精度。理论上选取五条以上的谱线更能改善检测精度,且对产生的误差进行修正,但是谱线条数越多,计算工作量越大,若当选择的谱线条数满足实验所需的精度时,则无需引入更多谱线。

表3表示的分别是采用传统内标法和多谱线强度归一化内标法时计算得到的元素检测限(limit of detection, LOD)和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。采用多谱线强度归一化内标法时,根据光谱线特性加和的特点能够降低样品表面光滑性和样品元素非均匀性所带来的光谱信号误差,降低了信号噪声的影响,提高检测精度,因此元素检测限、相对标准偏差都有所下降。

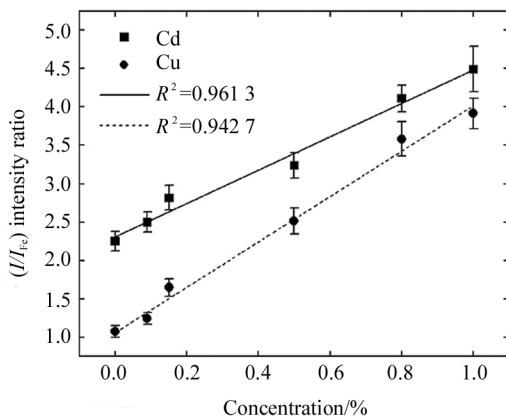


图9 土壤中Cd和Cu元素的传统内标法定标曲线

Fig. 9 Traditional internal standard and legal standard curve of Cd and Cu in soil

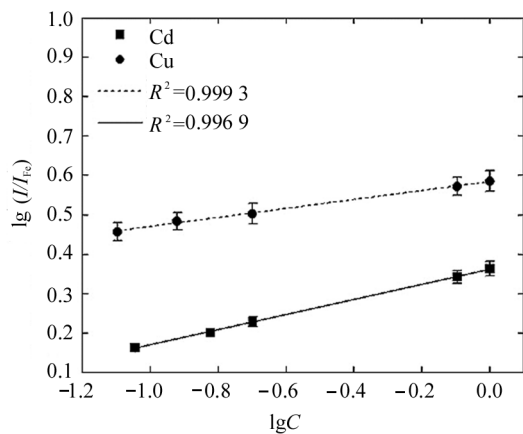


图 10 土壤中 Cd 和 Cu 元素的归一化法定标曲线
Fig. 10 Normalized standard curves of Cd and Cu elements in soil

表 3 不同方法下拟合精度的比较

Tab. 3 Comparison of fitting accuracy under different methods

Data processing method	Element /nm	LOD / (mg/kg)	RSD1 /%	RSD2 /%
Traditional internal standard method	Cd I 288.08	52.78	13.15	15.82
	Cu I 324.75	49.18	11.26	12.87
Multi spectral line intensity normalized internal standard method	Cd I 288.08	23.87	6.52	7.90
	Cu I 324.75	18.06	8.27	6.78

3 结 论

磁场约束可以改善 LIBS 的光谱特性,选取磁场强度为 0 T、0.3 T、0.8 T、1.25 T 进行实验,结果表明磁场强度越大,Cd 和 Cu 等离子体光谱强度和 SNR 越大;磁场强度为 1.25 T 时,与无磁场作用相比,样品元素 Cd 和 Cu 的光谱强度增加 34.77%、56.33%,SNR 增加 40.83%、74.12%。通过多谱线强度归一化内标法,定量分析土壤中重金属元素 Cd 和 Cu,检测限由 52.78 mg/kg 和 49.18 mg/kg 降低到 23.87 mg/kg 和 18.06 mg/kg。实验结果表明,磁场约束改善了 LIBS 技术的光谱特性,采用磁场约束可为 LIBS 技术定量分析土壤样品中的微量元素提供支持。

参考文献:

[1] LI H L, LV H S, MENG Y, et al. Study on laser-induced

breakdown spectroscopy based on plane mirror constraint [J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2022, 33 (1): 75-82.

李红莲,吕贺帅,孟岩,等.基于平面反射镜约束的激光诱导击穿光谱技术研究[J].光电子·激光,2022,33 (1):75-82.

[2] GUO L B, ZHANG D, SUN L X, et al. Development in the application of laser-induced breakdown spectroscopy in recent years: A review[J]. Frontiers of Physics, 2021, 16 (2): 1-25.

[3] ZHAO S X, ZHANG L, HOU J J, et al. Accurate quantitative CF-LIBS analysis of both major and minor elements in alloys via iterative correction of plasma temperature and spectral intensity[J]. Plasma Science and Technology, 2018, 20(3): 110-115.

[4] LAWLEY C J M, SOMERS A M, KJARSGAARD B A. Rapid geochemical imaging of rocks and minerals with handheld laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2021, 222 (12): 52-57.

[5] SHU R, XU W M, LIU X F, et al. Ground comprehensive calibration and verification of laser-induced breakdown spectrum in Mars surface composition detector[J]. Chinese Science: Physics, Mechanics and Astronomy, 2022, 52(3): 55-70.

舒嵘,徐卫明,刘向锋,等.火星表面成分探测仪中激光诱导击穿光谱的地面综合标定与验证[J].中国科学:物理学 力学 天文学,2022,52(3):55-70.

[6] LI H L, WANG H B, HUANG Y C, et al. Plasma characteristics and quantitative analysis of Pb and Ni in soil based on LIBS technology[J]. Optoelectronics Letters, 2020, 16 (2): 143-148.

[7] LI H L, KANG S S, XIE H J, et al. Quantitative analysis of Pb and Cr elements in soils by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2020, 31(10): 1036-1043.

李红莲,康沙沙,谢红杰,等.土壤中 Pb、Cr 元素激光诱导击穿光谱技术定量分析[J].光电子·激光,2020,31 (10):1036-1043.

[8] LI H L, XIE H J, LV H S, et al. Research on auxiliary measurement of metal matrix based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2021, 32 (2): 166-172.

李红莲,谢红杰,吕贺帅,等.基于激光诱导击穿光谱技术的金属基体辅助测量研究[J].光电子·激光,2021, 32(2):166-172.

[9] XU D H, SONG C, ZHAO S Y, et al. Study on characteristics of co. plasma induced by magnetically confined fem-

- tosecond laser[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(8): 0847012.
- 许东华, 宋超, 赵上勇, 等. 磁约束飞秒激光诱导铜等离子体特性研究[J]. 光子学报, 2018, 47(8): 0847012.
- [10] AKHTAR M, JABBAR A, MEHMOOD S, et al. Magnetic field enhanced detection of heavy metals in soil using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 148: 143-151.
- [11] YANG Y W. Study on improving the accuracy of LIBS quantitative analysis by magnetic field constraint[J]. Laser and Infrared, 2019, 49(8): 945-949.
- 杨彦伟. 磁场约束提高 LIBS 定量分析精度研究[J]. 激光与红外, 2019, 49(8): 945-949.
- [12] DUMITRACHE C, BUTTE C, YALIN A. Resonant dual-pulse laser ignition technique based on oxygen REMPI pre-ionization[J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 23-25.
- [13] SU Y Y. Energy conservation in magnetic field [J]. Digital Communication World, 2019(9): 260.
- 苏钰尧. 磁场中的能量守恒问题[J]. 数字通信世界, 2019(9): 260.
- [14] LI H M, GONG R K, ZHOU G Q. Study on characteristics of magnetically confined laser-induced pulverized coal plasma[J]. Modern Electronic Technology, 2021, 44(19): 150-152.
- 李慧敏, 龚瑞昆, 周国庆. 磁约束激光诱导煤粉等离子体特性的研究[J]. 现代电子技术, 2021, 44(19): 150-152.
- [15] LI W, LU X, WU J, et al. Optical control of the valley Zeeman effect through many-exciton interactions[J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16(2): 148-152.
- [16] LI Q. Dynamics of plasma expansion induced by combined pulsed laser under magnetic constraint[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2016: 9-10.
- 李奇. 磁约束下组合脉冲激光诱导等离子体膨胀动力学研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2016: 9-10.

作者简介:

杨小娜 (1979-), 女, 学士, 工程师, 企业导师, 主要从事工艺质量方面的研究。