

激光诱导击穿光谱法测定稀土矿区土壤中钆含量

刘小亮 孙少华 孟祥厅 李小燕 刘云海

Measurement of Sm in rare earth mineral soil using laser-induced breakdown spectroscopy

LIU Xiao-liang, SUN Shao-hua, MENG Xiang-ting, LI Xiao-yan, LIU Yun-hai

引用本文:

刘小亮, 孙少华, 孟祥厅, 李小燕, 刘云海. 激光诱导击穿光谱法测定稀土矿区土壤中钆含量[J]. *中国光学*, 2022, 15(4): 712–721. doi: 10.37188/CO.2022–0042

LIU Xiao-liang, SUN Shao-hua, MENG Xiang-ting, LI Xiao-yan, LIU Yun-hai. Measurement of Sm in rare earth mineral soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Optics*, 2022, 15(4): 712–721. doi: 10.37188/CO.2022–0042

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2022–0042>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

激光诱导击穿光谱增强机制及技术研究进展

Advances in signal enhancement mechanism and technology of laser induced breakdown spectroscopy

中国光学. 2017, 10(5): 619 <https://doi.org/10.3788/CO.20171005.0619>

新型便携式激光诱导击穿光谱系统综述

Review of new type portable laser-induced breakdown spectroscopy system

中国光学. 2017, 10(4): 426 <https://doi.org/10.3788/CO.20171004.0426>

激光诱导击穿光谱技术对烟草快速分类研究

Fast classification of tobacco based on laser-induced breakdown spectroscopy

中国光学. 2019, 12(5): 1139 <https://doi.org/10.3788/CO.20191205.1139>

溶剂中稀土上转换纳米粒子表面猝灭效应的定量分析

Quantitative analysis of the surface quenching effect of lanthanide-doped upconversion nanoparticles in solvents

中国光学. 2019, 12(6): 1288 <https://doi.org/10.3788/CO.20191206.1288>

基于激光诱导击穿光谱和拉曼光谱对四唑类化合物的快速识别和分类实验研究

Fast recognition and classification of tetrazole compounds based on laser-induced breakdown spectroscopy and raman spectroscopy

中国光学. 2019, 12(4): 888 <https://doi.org/10.3788/CO.20191204.0888>

超短脉冲激光诱导周期性表面结构

Laser-induced periodic surface structures with ultrashort laser pulse

中国光学. 2018, 11(1): 1 <https://doi.org/10.3788/CO.20181101.0001>

文章编号 2095-1531(2022)04-0712-10

激光诱导击穿光谱法测定稀土矿区土壤中钐含量

刘小亮^{1,2}, 孙少华², 孟祥厅¹, 李小燕¹, 刘云海^{1*}

(1. 东华理工大学核科学与工程学院, 江西 南昌 330013;

2. 兰州大学核科学与技术学院 甘肃 兰州 730000)

摘要: 为了满足现代分析检测技术发展的新要求, 促进激光诱导击穿光谱技术 (LIBS) 在元素分析中的应用, 本文利用 LIBS 结合定标曲线法对内蒙古白云鄂博稀土矿区土壤中的稀土元素钐 (Sm) 进行了定量分析, 初步检验了 LIBS 对稀土矿样元素成分的检测能力。首先, 以编号为 GBW07402a 国家标准物质土壤为基底, 采用标准加样法制备了 Sm₂O₃ 含量分别为 1%、5%、10% 和 20% 的待分析样品。其次, 通过调节激光脉冲能量参数对基底样品进行激发, 探究了激光能量参数对谱线强度和信背比的影响, 得出最优化的实验条件后, 对所有待分析样品进行激发以获取等离子体光谱信息。接着, 分别采用多峰 Lorentz 拟合扣除背底法 (MFM) 和级联积分保留背底法 (CIM) 对光谱信息进行处理, 构建以谱线积分强度与元素含量为关联量的定标曲线。最后, 根据定标曲线进行含量预测, 初步评估了 LIBS 用于稀土矿区土壤样品中 Sm 元素的检测性能。研究表明: 受稀土矿区土壤基体效应的影响, Sm 元素的谱线出现了强烈的展宽而导致无法进行有效分辨, 而钠 (Na)、钾 (K)、钛 (Ti) 和铁 (Fe) 等元素的谱线没有呈现出明显的展宽。通过对比不同含量下的光谱信息, 选取 410 nm-band 和 470.44 nm 为 Sm 元素分析谱线用于定量分析。基于积分强度和元素含量构建的定标曲线都有着较好的线性相关度, 拟合系数 (R^2) 值大都在 0.99 以上; 相比而言, 采用 CIM 处理光谱信息, 可以获取更好的线性相关度, 最大值为 0.99927。以 Sm 含量为 4.310% 的 3# 样品为未知待测样品, 采用留一法构建定标曲线对其含量进行预测分析, 结果显示 CIM 法使得分析线具有极佳的预测性能, 两条分析线对 3# 样品含量的预测相对误差均在 1% 以内。实验结果说明 LIBS 能够实现稀土矿区土壤中稀土元素 Sm 含量的检测分析, 满足现代分析技术的新要求, 为开发便携式稀土元素检测仪提供了实验依据。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 土壤; 钐; 稀土元素; 定量分析

中图分类号: TG146.4+53; O657.38

文献标志码: A

doi: 10.37188/CO.2022-0042

Measurement of Sm in rare earth mineral soil using laser-induced breakdown spectroscopy

LIU Xiao-liang^{1,2}, SUN Shao-hua², MENG Xiang-ting¹, LI Xiao-yan¹, LIU Yun-hai^{1*}

(1. School of Nuclear Science and Engineering, East China University of Technology,
Nanchang 330013, China;

2. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

* Corresponding author, E-mail: yhliu@ecut.edu.cn

Abstract: This paper aims to meet the new requirements of modern analytical and testing technology devel-

收稿日期: 2022-03-14; 修订日期: 2022-04-06

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (No. 12005037); 核技术应用教育部工程研究中心开放基金项目资助 (No. HJSJYB2021-16)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 12005037); Open Fund of Engineering Research Center of Nuclear Technology Application, Ministry of Education (No. HJSJYB2021-16)

opment, and to promote the application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in the field of element analysis, especially for the measurement of rare earth element in soil. A LIBS system combined with calibration curve method was used to quantitatively analyze samarium (Sm) in the soil of Bayan Obo rare earth mining region. Firstly, the samples containing 1%, 5%, 10% and 20% Sm_2O_3 were prepared by Standard Addition Method (SAM) with the soil of national standard material GBW07402a as the base. Secondly, through analyzing the substrate excited by different laser pulse energy parameters, the influence of laser pulse energy parameters on the spectral line intensity and Signal to Back Ratio (SBR) was researched, an optimum laser pulse energy parameter was finally selected for the next measurement. Thirdly, in order to get and study the linearity of the calibration curve constructed between the peak area and the Sm concentration, the original spectra data were processed with multiple peak Lorentz fitting method without background subtraction (MFM) and Concatenation-based Integration Method (CIM) with background retention, respectively. Finally, according to the calibration curve, the concentration prediction was carried out, and the detection performance of LIBS for Sm in soil samples of rare earth mining area was preliminarily evaluated. The results show that the matrix effect of the soil can significantly broaden the emission lines of Sm element, which makes it impossible to distinguish them from each other. However, the effect of the soil matrix on sodium (Na), potassium (K), Titanium (Ti) and iron (Fe) is much weaker than that on Sm. By comparing the spectral region of interest, the 410 nm-band and 470.44 nm emission lines were identified and selected as the analysis lines, and subsequently used for quantitatively analysis. Results show that calibration curves for Sm element constructed by the peak area and concentration have good linear correlations and most of the linear relationships of the regression coefficients (R^2) for the Sm emission lines are better than 0.99. Compared with the results by using MFM, CIM could obtain better linear correlation, and the maximum of was 0.999 27 for the 410 nm-band. The better analytical predictive skill of LIBS measurement by using the leave-one-out method with CIM data was found as well, the relative errors of the prediction for both the analysis lines were all within 1% for the 3# sample with the Sm concentration of 4.310%. The achievements of this study demonstrate that the LIBS spectral analysis is capable of monitoring special elements in the rare earth mineral sample, which meets new requirements of modern analysis technology, and provides an experimental basis for the development of portable rare earth element detector as well.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); soil; Sm; rare earth element; quantitative analysis

1 引 言

钐 (Samarium, Sm) 因其独特的物理、化学特性, 广泛用于电子工业、医药和国防等领域。钐钴永磁体的磁能积在 15~30 MGOe (兆高奥斯特) 之间, 而被称为“永磁王”, 是目前磁性最高的永磁材料, 在计算机和通讯等产业发挥了重要的作用^[1-3]。Sm-153 可同时发射平均能量分别为 224 keV 和 103 keV 的 β 和 γ 两种射线, 具有治疗和显像的双重特性, 从而成为近年来放射性同位素临床应用的热点^[4]。另外, Sm-149 的中子

吸收截面约为 40 000 靶恩, 是制作核反应堆的控制棒的理想材料和研发乏燃料贮存材料候选对象之一^[5]。因此, Sm 是极为宝贵且关键的战略资源。

内蒙古白云鄂博铁矿是一个富含稀土资源的大型矿床, 同时包含 17 种稀土元素, 且其稀土储量占世界已探明总储量的 5/6, 是世界最大的稀土矿山。其中, Sm 含量比美国最大的稀土矿 (芝斯帕斯矿) 中的 Sm 含量高一倍, 居世界第一位。据相关文献报道, 白云鄂博东矿区含钐单斜褐钇钶矿中 Sm 含量高达 8.56%^[6], 东矿北侧 1 km 处土壤中 Sm 可达 519 mg/kg, 部分植物体中 Sm 含

量超过 38 mg/kg^[7]。正如前文所述, Sm 资源在各种领域中发挥着不可替代的作用, 但随之开采利用造成的环境影响也引起了高度关注。Sm 具有化学和放射性双重毒性, 随着尾矿周边环境中的钐含量的增加, 会对周边动、植物产生严重威胁, 甚至造成耕地退化、粮食绝产、牲畜死亡等严重后果^[8-10]。

鉴于 Sm 元素的广泛用途及其潜在污染风险, 如何快速可靠地对土壤中 Sm 元素进行分析测定成为研究的热点。虽然传统的化学分析技术如: 电感耦合等离子体质谱技术、电感耦合等离子体光谱技术、X 射线荧光等技术可以有效实现包含 Sm 在内的多种稀土元素的分析测定^[11-13], 但无一例外存在检测过程繁琐、样品预处理复杂、分析周期长及潜在污染风险等问题, 已不能满足实时、快速、安全分析检测新要求。近些年来, 随着激光技术的迅猛发展, 高性能、轻型化激光器商业化生产使得诱导击穿光谱技术 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) 成为一种热门的物质元素分析技术^[14-17]。通过高能激光照射样品激发产生等离子体, 探测器采集光谱信号, 经计算机系统转化可以反映样品中的元素组成及其含量。同传统分析技术相比, LIBS 具备响应快、样品消耗少、无需样品前处理、多元素实时分析等优点, 被广泛应用于工业过程实时监测^[18]、食品安全^[19], 核能与安全等领域^[20]。

基于 LIBS 技术分析测定稀土、土壤中重金属元素^[21-22], 国内外学者已开展了较多研究, 取得了较大的进展。然而, 国内外却鲜有运用 LIBS 技术测定土壤中稀土元素的研究^[23], 用于 Sm 的分析测定更是尚未见报道。特别是对于稀土矿区土壤, 因其富含重金属、稀土元素及铀 (U)、钍 (Th) 等放射性元素, 以及更为复杂的基体效应, 这些都给无样品前处理过程的 LIBS 技术在开展元素分析时带来了挑战性。本文在前期研究基础上, 为探讨应用 LIBS 开展稀土矿区土壤中稀土元素分析可行性, 以国家标准物质白云鄂博矿区土壤为基底, 制备了相应 Sm 元素含量梯度的样品, 运用 LIBS 技术对混合其中 Sm 元素开展了定量分析。研究结果不仅为开发便携式 LIBS 稀土元素分析仪提供了理论和实验依据, 还为矿区土壤稀土元素污染状况评价提供了新方法、新思路。

2 样品制备及实验装置

2.1 样品制备

实验所用样品是来源于内蒙古白云鄂博铁矿稀土矿区的国家标准土壤粉末 (编号为 GBW 07402a), 其 Sm 元素含量为 (7.9 ± 0.4) mg/kg, 约为 0.000 79%。采用标准加样法, 在土壤粉末中加入 Sm₂O₃ 光谱分析纯粉末, 配制成 Sm₂O₃ 含量分别为 1%、5%、10% 和 20% 的土壤样品 (Sm 含量分别为 0.862%、4.312%、8.621% 和 17.241%), 样品总重为 1.5 g。土壤粉末样品经振荡器充分搅拌均匀混合后, 使用液压机将其压成直径为 20 mm, 厚 2 mm 的样品。压片过程中压强为 8 MPa 并保持 5 min。为了进行比对分析, 对未加样的标准土壤粉末和纯 Sm₂O₃ 采取同样的压片处理。最后, 对包含原始土壤样品和纯 Sm₂O₃ 样品在内的所有压片样品按 Sm₂O₃ 含量渐大的顺序依次标号 (1#~6#) 后封装在保鲜袋中备用。

2.2 仪器装置

LIBS 实验平台主要包含纳秒激光器系统、光路系统、样品台、光谱收集与分析系统, 其示意图如图 1 所示。实验中所用激光器为美国 Continuum 公司生产的 Powerlite DLS 型 Nd:YAG 纳秒激光器。该激光器主要性能指标为: 中心波长为 532 nm、脉冲宽度为 7 ns、频率为 10 Hz, 最大能量为 550 mJ。激光束经半波片 (HW) 调节能量, 经过 1:1 分光镜 (BS) 后, 透射光束用于激光脉冲能量监测 (PM), 反射光束经焦距为 150 mm 的透镜 (L1) 垂直聚焦于样品表面, 焦点设置于样品靶表面以下 2 mm, 以避免焦前空气击穿。样品安置于由步进电机组成的三维移动平台上, 为了防止激发过后含有 Sm、Fe 以及微量 Th 等元素的粉末弥散到周围环境中, 整个样品平台安置于一个有机玻璃箱内 (Glass Shade)。样品受激光脉冲激发产生的 LIBS 光辐射经焦距为 100 mm 的石英透镜 (L2) 收集后, 汇聚于光纤头 (OF, $\Phi 50 \mu\text{m}$) 表面, 最终传送到英国 Andor 公司生产的中阶梯光谱仪 (Mechelle 5000) 中。该型光谱仪的光谱探测范围为 250~950 nm, 分辨率为 $\lambda/\Delta\lambda=4000$, 并配有具有外触发功能的 DH334T-18U-03 型 ICCD 相机。DG645 型数字脉冲发生器用于同步激光器和 ICCD。为使光谱具有较高的信噪比, 通

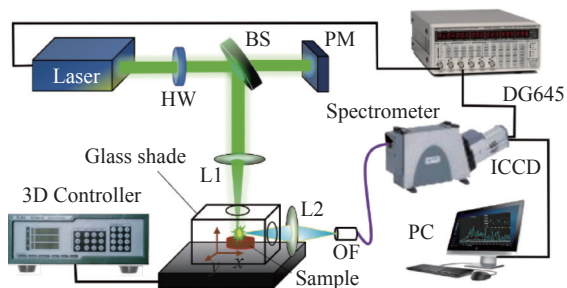


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS experimental setup

过前期预实验, 光谱采集延迟时间和积分时间最终分别确定为 $1 \mu\text{s}$ 和 $5 \mu\text{s}$ 。此外, 在激光照射样

品采集光谱的过程中, 为避免过度烧蚀改变样品表面形貌, 步进电机驱动靶面持续移动以线扫描方式采集光谱, 每组光谱集为 100 个激光脉冲作用的结果。

3 结果与讨论

3.1 LIBS 谱线特征

经过前期分析, Sm 元素的光谱主要集中在 $400\sim 500 \text{ nm}$ 区间内, 为了便于观察 Sm 元素谱线的变化规律, 图 2(彩图见期刊电子版) 仅给出了

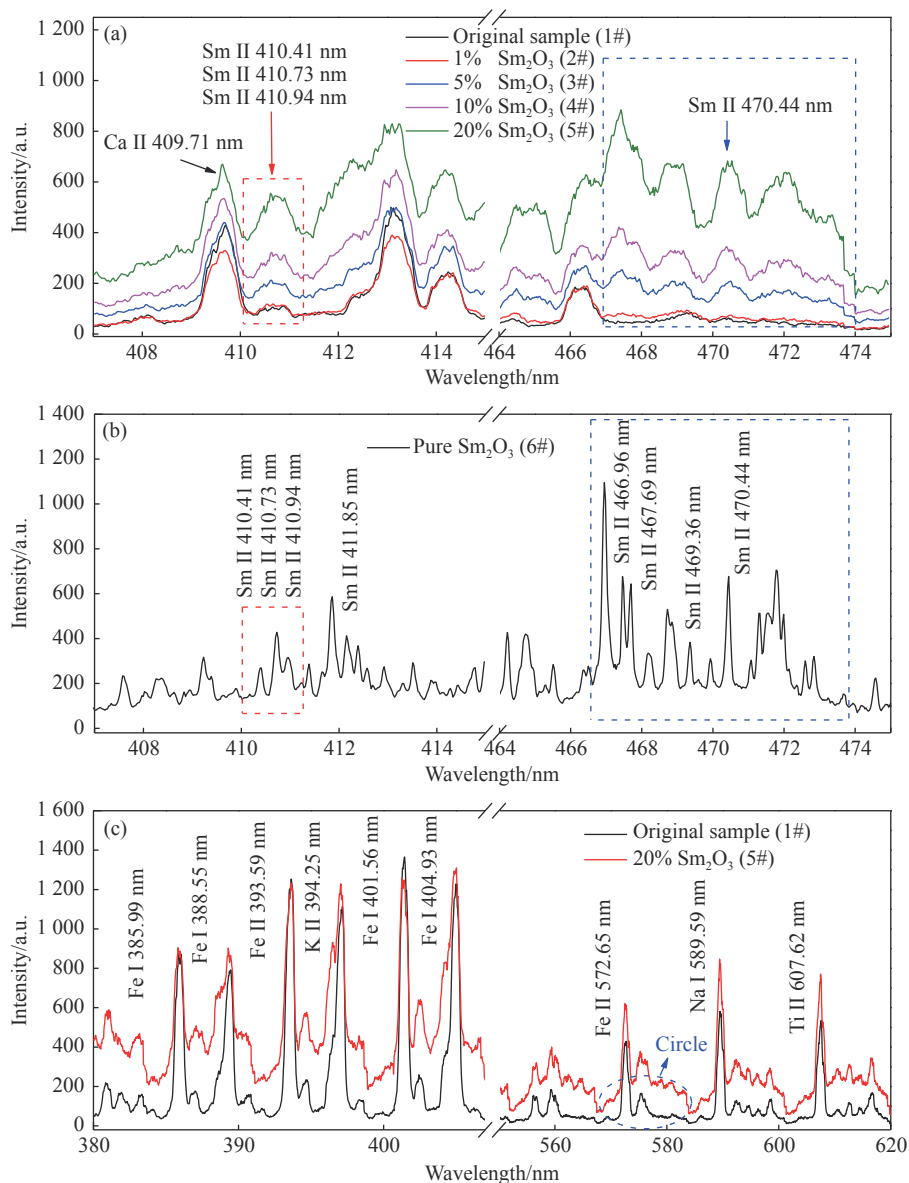


图 2 LIBS 光谱图。(a) 5 种 Sm_2O_3 含量梯度的土壤样品; (b) 6# 纯 Sm_2O_3 样品光谱 (c) 1#、5# 样品在 $380\sim 407 \text{ nm}$ 和 $550\sim 620 \text{ nm}$ 波长区间的光谱

Fig. 2 LIBS Spectra of (a) soil samples with five Sm_2O_3 content gradients and (b) 6# pure Sm_2O_3 sample, (c) the spectra of 1# and 5# samples in the wavelength ranges of $380\sim 407 \text{ nm}$ and $550\sim 620 \text{ nm}$

1~6#样品在激光脉冲能量为 50 mJ 条件下相应区间内的 LIBS 光谱图。从图 2(a) 中可以看出, 土壤 LIBS 光谱在 408~414 nm 和 464~474 nm 区间内呈现出明显的变化, 具体表现为连续谱背景以及叠加其上的特征谱随着 Sm_2O_3 含量的增加而显著增加, 且所有的特征谱都出现了强烈的展宽及顶部变平的现象。特征谱半高宽均超过 0.7 nm, 远大于实验中所用光谱仪的分辨率 (波长 400 nm 对应分辨率为 0.1 nm), 该现象在以往研究中极为少见。

依据美国国家标准与技术研究院 (NIST) 数据库^[24], 并结合图 2(b) 分析, 图 2(a) 中红色和蓝色虚线框所示区间内的谱线均为 Sm 元素的一价离子线 (Sm II), 主要为 410.41、410.73、410.94、466.96、467.69、469.36 和 470.44 nm。从图 2(b) 纯 Sm_2O_3 样品 LIBS 谱线图还可以看出, 实验所用光谱仪可以分辨出 408~414 nm 和 464~474 nm 两个区间内主要 Sm 的特征谱线并展示出了很好的线状谱特征, 并能轻易地被分辨出来。因此, 图 2(a) 中 Sm 的特征谱的展宽主要是矿区土壤的基体效应引起的。

图 2(c) 为原始土壤样品 (1#) 和 Sm_2O_3 含量为 20% 的 5#样品在 380~407 nm 和 550~620 nm 两个区间内的光谱对比图。从中可以看出, 在铁 (Fe)、钾 (K)、钠 (Na) 及钛 (Ti) 等元素的谱线下方出现了强烈的周期性连续谱 (Circle)。该现象主要是由于中阶梯光栅光谱仪在传输镧、铈系元素连续谱时存在转换效率差异引起的^[25]。此外, Fe、K 和 Na 等元素的 LIBS 谱线的线型并未受到土壤基体效应或 Sm 含量增加的影响, 没有呈现出明显的展宽和顶部变平等现象。这种与 Sm 元素谱线在土壤 LIBS 光谱中表现出的差异性, 其原因尚不明确, 值得利用高分辨率光谱仪开展进一步的研究。然而, 这种谱线差异性也为复杂基体如铁矿、稀土矿区土壤等开展元素鉴定分析提供了实验依据, 可以快速定性分析出稀土 Sm 元素。

3.2 激光能量参数的优化

激光脉冲能量是 LIBS 分析中的一个重要参数, 合适的激光能量会有效提高目标元素激发率以及谱线的信噪比、信背比 (Signal-to-background, SBR) 等。为此, 通过调节半波片, 设置激光脉冲能量依次为 10、20、30、40、50、60 和 70 mJ, 对

原始土壤样品进行烧蚀。图 3 (彩图见期刊电子版) 为原始土壤样品在不同激光脉冲能量下的光谱图。从中可以看出, 当激光脉冲能量高于 20 mJ 时, Sm II 410 nm-band (410.41、410.73 和 410.94 nm 3 条谱线叠加谱) 可以明显地被探测出来, 并随能量的提高显著增强。然而, 谱线 Sm II 410 nm-band 的线型特征没有发生明显的规律性变化, 顶部较平, 且内部包含的 3 条特征谱线依然无法分辨。

图 4 给出了谱线积分强度和 SBR 随激光脉

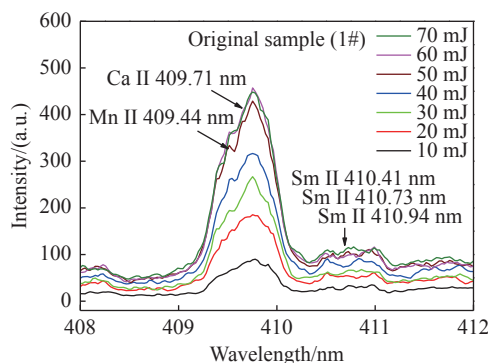


图 3 不同激光脉冲能量下的光谱

Fig. 3 Effect of laser pulse energy on the LIBS spectra

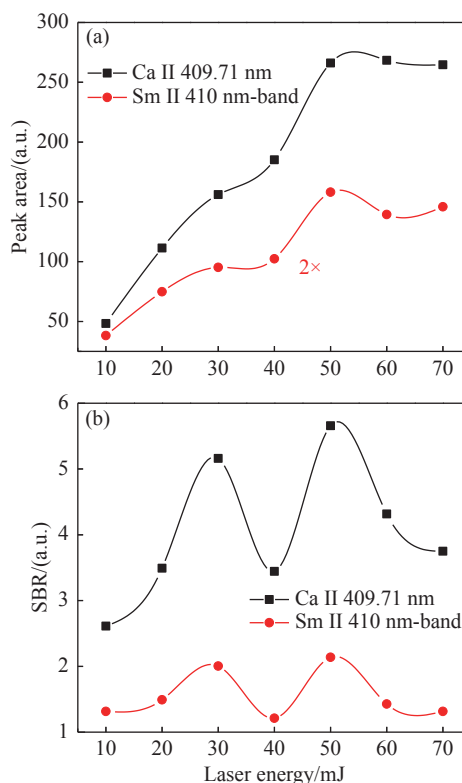


图 4 (a) 谱线积分强度和 (b) 信背比随脉冲能量的演化
Fig. 4 (a) Peak area and (b) SBR of the emission lines as a function of pulse energy

冲能量的变化趋势图。从图中可以看出, Ca II 409.71 nm 线和 Sm II 410 nm-band 的积分强度随激光脉冲能量的变化趋势大致相同, 在 10~50 mJ 范围内, 积分强度逐步增强并达到最大值; 随后, 略有下降趋于稳定。说明当激光脉冲能量高于 50 mJ 时, 激发产生的高温高密等离子体开始出现屏蔽效应, 光谱强度达到饱和而不再增强^[26]。此外, 从图 4(b) 中可以看出, Ca 和 Sm 元素谱线的 SBR 随激光脉冲能量的增强呈现出“双峰”演化的结果。对比而言, 当脉冲能量为 50 mJ 时, Ca II 409.71 nm 线和 Sm II 410 nm-band 的 SBR 值比能量为 30 mJ 的情形要略高一些。综合上述两种演化结果, 不难发现当激光脉冲能量为 50 mJ 时, Sm 元素谱线强度和其 SBR 同步达到最大值。因此, 选取本实验中开展定量分析时最优激光能量参数为 50 mJ。

3.3 光谱数据预处理

通常情况下, 在 LIBS 分析中, 一般会选择线型好、强度高且不受其它谱线干扰的特征谱线作为分析线, 这样会有效提高 LIBS 分析的精确度和灵敏度。然而, 综合前文所述, 受土壤基底效应的影响, 调节元素含量及激光脉冲能量都无法有效改善 Sm 元素的特征谱线的线型, 这也为下一步开展 LIBS 分析带来了困难。

Yi 等人^[27] 在研究中发现, 利用小波变换法扣除背底后, 可以有效降低土壤基体效应对铅 (Pb) 和镉 (Cd) 两种元素 LIBS 分析的影响。但是与本文研究对象不同, 在其研究中, 基底为常规土壤, Pb、Cd 为常规金属元素, 分析线谱型规范、谱峰相对独立且不受相邻谱线干扰, 因此, 其背底主要是土壤基体中其它元素共同作用的结果, 对背底进行扣除可以有效提高分析准确度。然而, 在本研究中, 在可识别范围内, Sm 的谱线十分密集且受基体效应的影响出现了展宽, 导致谱线谱峰变平且无法分辨。同时, 随着 Sm 含量的增加, 背底也呈现出增长的趋势。由此可以认为背底强度与 Sm 含量存在一定的依赖关系, 能够反映出 Sm 含量的变化。基于上述分析, 本文提出分别采用多峰 Lorentz 拟合扣除背底法 (Multiple-Lorentz Fitting Method, MFM) 以及级联积分保留背底法 (Concatenation-based Integration Method, CIM) 对原始光谱进行处理, 以获取待分析谱线的峰面积,

进而利用其开展下一步的定量分析, 并对比有无背底对于定量分析的影响。两种光谱数据处理方法均由自编 MATLAB 程序自动完成, 多峰拟合和级联积分获取谱线积分强度示意图如图 5 (彩图见期刊电子版) 所示。需要说明的是, 为了避免因谱峰强度较弱、谱峰分辨较差以及多峰拟合过程中易受参数的影响而引起较大的误差, 拟合过程中先是采用 5 峰拟合, 即对 Mn II 409.44 nm、Ca II 409.71 nm 和 Sm II 410.41、410.73 及 410.94 nm 5 条谱线作为独立峰处理, 随后对 3 条 Sm 谱线的峰面积进行加和后再用于后续分析。

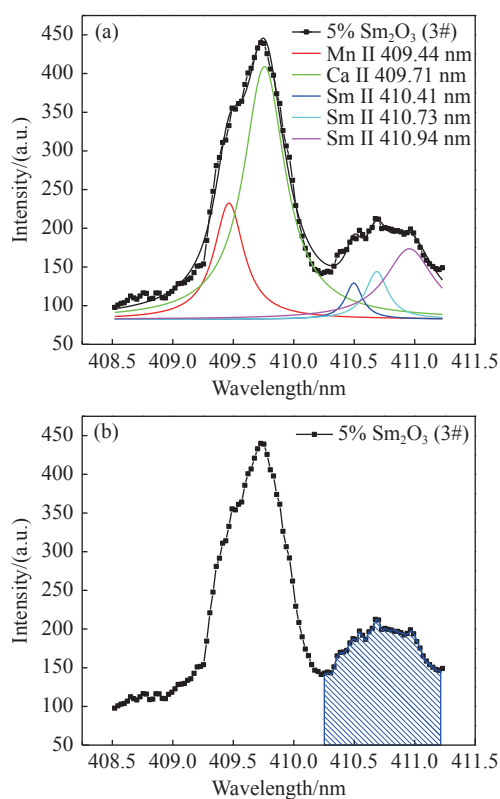


图 5 (a)多峰 Lorentz 拟合扣除背底法以及(b)级联积分保留背底法获取谱线积分强度

Fig. 5 (a) Multiple-Lorentz Fitting Method (MFM) with background subtraction and (b) Concatenation-based Integration Method (CIM) with background retention used for calculating the peak area

3.4 定标曲线

根据激光发射光谱原理, 在一定实验条件下, 分析谱线的强度 I 与元素含量 C 之间的关系式可由赛伯-罗马金公式^[15] 来表达:

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

式中, a 为实验常数, 其值取决于激光能量、样品特性等激发条件; b 为与分析元素自身含量有关的函数, 取值范围为 0.5~1.0, 当等离子体谱线不存在自吸收现象时, 其值可近似取 1, 此时, 谱线强度与待测元素含量成正比。通过建立分析谱线的强度与元素含量之间的线性关系, 可以准确测定待测元素。定标曲线法是 LIBS 定量分析中常用的分析方法之一。

基于前文的实验结果, 选取 Sm II 410 nm-band 和 Sm II 470.44 nm 谱线为分析线, 分别利用 MFM 和 CIM 获取的积分强度与 Sm 元素的含量值关联以构建定标曲线 (由于原始土壤样品中钐含量仅为 0.000 79%, 远小于其余样品中的 Sm 含量, 采集的光谱数据被视作不可信, 没有纳入定标曲线的数据库), 最终得到的定标曲线如图 6 所示。根据图中数据可知, 对于上述两条分析线, MFM 和 CIM 都能使得 Sm 含量与分析谱线的积分强

度具有较好的线性相关度, 拟合系数 (R^2) 值大都在 0.99 以上, 说明两条分析线在该类土壤中具有很好的定标性能。对比发现, 采用基于 CIM 保留背底所构建的定标曲线拟合结果要好于 MFM 扣除背底的情形。其中, 对于 Sm II 410 nm-band 分析线, R^2 的值由 0.992 30 提高到 0.999 27; 对于 Sm II 470.44 nm 分析线, R^2 的值由 0.983 14 提高到 0.998 83。这也进一步论证了本实验中土壤背底信息与 Sm 含量存在一定的映射关系, 保留背底可以提高线性度。

3.5 LIBS 预测分析

对元素含量的预测是检验 LIBS 分析效果的一项重要指标, 也是判断 LIBS 在特定分析中是否适用的依据。本文采用留一法^[28](leave-one-out method) 对 Sm 含量为 4.310% 的 3# 样品进行了预测分析, 即先利用 2#、4#、5# 样品的光谱数构建新的定标曲线, 再结合 3# 样品的光谱数据反演出 Sm 元素的含量信息, 即为预测含量。表 1 给出了留一法获取的定标曲线参数 (a 为截距、 b 为斜率) 和 R^2 值。从表 1 可以看出, 对于 Sm II 410 nm-band 和 Sm II 470.44 nm 分析线, 分别基于 MFM 和 CIM 数据处理方法构建的定标曲线都具有较高的 R^2 值, 这为预测分析提供了保证。

基于上述定标曲线, 图 7 展示出了两条分析线结合留一法定标曲线对 3# 样品的预测含量值及其相对误差 (RE)。其中, 相对误差由下式表述:

$$RE = \frac{C_p - C_r}{C_r} \times 100\% \quad , \quad (2)$$

式中, C_p 为 LIBS 预测含量; C_r 为真实含量。 RE 值越小, 表明预测含量越接近真实含量, 说明

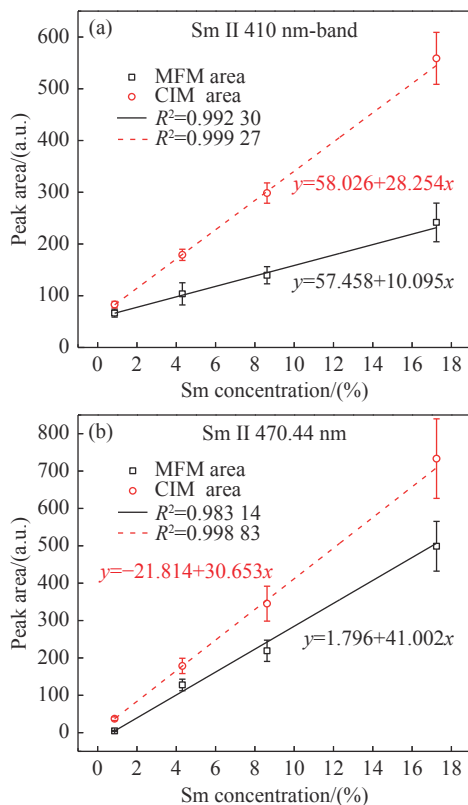


图 6 分别基于 MFM 和 CIM 构造的定标曲线。(a) Sm II 410 nm-band; (b) Sm II 470.44 nm

Fig. 6 Univariate calibration curves constructed by using the peak area obtained by MFM and CIM for (a) Sm II 410 nm-band and (b) Sm II 470.44 nm, respectively

表 1 采用留一法构建的定标曲线参数及 R^2 值

Tab. 1 The value of R^2 and fitting parameters from the calibration curves constructed by leave-one-out method

	410 nm-band		470.44 nm	
	MFM	CIM	MFM	CIM
a	57.260	58.137	-20.286	1.798
b	10.067	28.323	28.785	40.999
R^2	0.9905	0.9989	0.9962	0.9976

LIBS 分析可靠性越高。

对比图7中的数据,可以发现 CIM 法具有更好的预测性能,对于两条分析线,预测结果的相对误差分别为 0.97% 和 0.26%,均在 1% 以内。显示了该方法极佳的预测性能,可以为后续此类研究提供参考和依据。

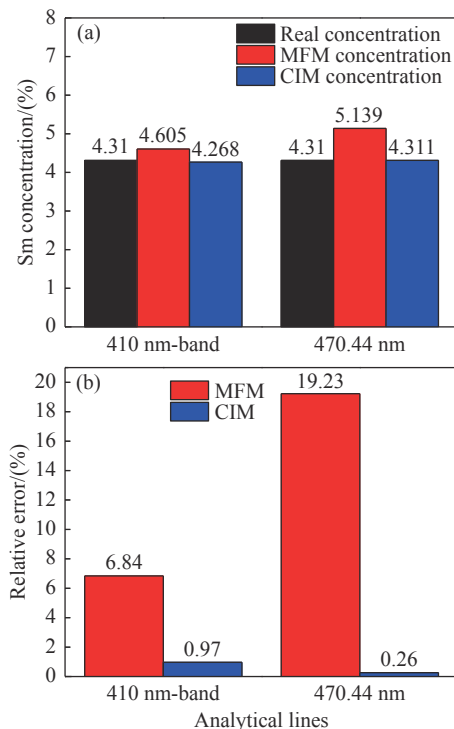


图7 (a)根据定标曲线得出的3#样品中Sm含量预测值及其(b)相对误差

Fig. 7 (a) The LIBS-concentration of Sm according to the calibration curve and (b) the relative deviation for sample 3

参考文献:

- [1] 石勇. 我国富有的战略资源—稀土材料研究综述[J]. *机械管理开发*, 2010, 25(1): 44-45,47.
SHI Y. Research on the summarization of rare-earth material-full of China strategic resources[J]. *Mechanical Management and Development*, 2010, 25(1): 44-45,47. (in Chinese)
- [2] 张琦, 张乾, 师晓梦, 等. 稀土溴化物固态电解质材料在全固态电池中的应用研究进展[J]. *应用化学*, 2022, 39(4): 585-598.
ZHANG Q, ZAHNG Q, SHI X M, *et al.*. Research progress of rare earth bromides based solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2022, 39(4): 585-598. (in Chinese)
- [3] 胡家乐, 薛冬峰. 稀土离子特性与稀土功能材料研究进展[J]. *应用化学*, 2020, 37(3): 245-255.
HU J L, XUE D F. Research progress on the characteristics of rare earth ions and rare earth functional materials[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2020, 37(3): 245-255. (in Chinese)
- [4] 刘江, 赵颖如, 徐文贵. 放射性核素钐153的应用进展[J]. *国际医学放射学杂志*, 2014, 37(4): 366-370.
LIU J, ZHAO Y R, XU W G. Application progress of radionuclide Samarium 153[J]. *International Journal of Medical Radiology*, 2014, 37(4): 366-370. (in Chinese)

4 结 论

为了实现稀土矿区土壤中稀土元素含量的快速、准确的分析测定,本文利用国家标准土壤粉末为基底,通过标准加样法调制其中的Sm元素含量,首创性地应用LIBS技术对其开展了定量分析。首先,对矿区土壤中Sm元素的LIBS光谱特征进行分析,并研究了激光脉冲能量参数对于谱线强度和信背比的影响,确定最优化激光脉冲能量为50 mJ,并筛选出Sm II 410 nm-band和Sm II 470.44 nm两条分析谱线用于定量分析;随后,分别采用MFM和CIM两种方法对光谱数据进行预处理,在获取分析谱线的积分强度后,利用其与Sm元素含量构建定标曲线,开展LIBS定量分析性能的研究。研究结果表明:受到土壤基体效应的强烈影响,Sm元素的谱线呈现出展宽的效果,发生线型变差、谱峰顶部变平,导致中、低分辨率的光谱仪无法进行有效分辨;基于CIM保留背底的积分强度与含量构建的定标曲线线性相关度优于基于MFM的情形,其 R^2 最大值为0.99927;同时,采用留一法对3#样品进行含量预测,基于CIM法的相对误差都在1%以内,充分论证了LIBS分析矿区土壤中Sm元素的可行性。上述实验结果为应用LIBS技术在稀土矿区土壤和矿石中开展稀土元素定量分析提供了可靠的实验和理论依据,满足现代化分析技术在快速化、小型化和分析试样微量化等方面的新要求。

- [5] 石向东, 董广成, 张旭明, 等. 利用中子吸收材料进行乏燃料贮存的研究进展[J]. 辽宁工业大学学报(自然科学版), 2020, 40(6): 376-380.
SHI X D, DONG G CH, ZHANG X M, *et al.*. Research progress on neutron absorber materials of spent fuel storage[J]. *Journal of Liaoning University of Technology (Natural Science Edition)*, 2020, 40(6): 376-380. (in Chinese)
- [6] 罗明标, 杨枝, 郭国林, 等. 白云鄂博铁矿石中稀土的赋存状态研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(S1): 57-61.
LUO M B, YANG ZH, GUO G L, *et al.*. Research on occurrence state of REE in Bayan obo iron ore[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2007, 25(S1): 57-61. (in Chinese)
- [7] 高娟琴, 于扬, 李以科, 等. 内蒙白云鄂博稀土矿土壤-植物稀土元素及重金属分布特征[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 871-882.
GAO J Q, YU Y, LI Y K, *et al.*. Distribution characteristics of rare earth elements and heavy metals in a soil-plant system at Bayan Obo Rare Earth Mine, Inner Mongolia[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(6): 871-882. (in Chinese)
- [8] 王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 等. 内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价[J]. 环境科学, 2021, 42(3): 1503-1513.
WANG ZH, ZHAO Y CH, LUO Y F, *et al.*. Characteristics and evaluation of soil rare earth element pollution in the Bayan Obo mining region of Inner Mongolia[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(3): 1503-1513. (in Chinese)
- [9] PAGANO G, GUIDA M, TOMMASI F, *et al.*. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements-Knowledge gaps and research prospects[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 115: 40-48.
- [10] RIM K T, KOO K H, PARK J S. Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: a literature review[J]. *Safety and Health at Work*, 2013, 4(1): 12-26.
- [11] VEERASAMY N, SAHOO S K, MURUGAN R, *et al.*. ICP-MS measurement of trace and rare earth elements in beach placer-deposit soils of Odisha, East Coast of India, to estimate natural enhancement of elements in the environment[J]. *Molecules*, 2021, 26(24): 7510.
- [12] WU W Q, XU T, HAO Q, *et al.*. Applications of X-ray fluorescence analysis of rare earths in China[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(S1): 30-36.
- [13] MONDAL S, GHAR A, SATPATI A K, *et al.*. Recovery of rare earth elements from coal fly ash using TEHDGA impregnated resin[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 185: 93-101.
- [14] 黄尧, 赵南京, 孟德硕, 等. 土壤多组分PAHs激光诱导二维荧光光谱定量方法研究[J]. 中国光学, 2020, 13(6): 1401-1410.
HUANG Y, ZHAO N J, MENG D SH, *et al.*. Study on quantitative methods of laser-induced two-dimensional fluorescence spectroscopy of multicomponent PAHs in soils[J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(6): 1401-1410. (in Chinese)
- [15] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*[M]. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- [16] 李晨毓, 曲亮, 高飞, 等. 激光诱导击穿光谱对金属、陶瓷文物成分的表面及深度分布分析[J]. 中国光学, 2020, 13(6): 1239-1248.
LI CH Y, QU L, GAO F, *et al.*. Composition analysis of the surface and depth distribution of metal and ceramic cultural relics by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(6): 1239-1248. (in Chinese)
- [17] 侯冠宇, 王平, 佟存柱. 激光诱导击穿光谱技术及应用研究进展[J]. 中国光学, 2013, 6(4): 490-500.
HOU G Y, WANG P, TONG C ZH. Progress in laser-induced breakdown spectroscopy and its applications[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(4): 490-500. (in Chinese)
- [18] GUDMUNDSSON S H, MATTHIASSEN J, LEOSON K. Accurate Real-Time Elemental (LIBS) analysis of molten aluminum and aluminum alloys[M]//TOMSETT A. *Light Metals 2020*. Cham: Springer, 2020: 860-864.
- [19] SEZER B, BILGE G, BOYACI I H. Capabilities and limitations of LIBS in food analysis[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2017, 97: 345-353.
- [20] KAUTZ E J, DEVARAJ A, SENOR D J, *et al.*. Hydrogen isotopic analysis of nuclear reactor materials using ultrafast laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2021, 29(4): 4936-4946.
- [21] TAVARES T R, MOUAZEN A M, NUNES L C, *et al.*. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for tropical soil fertility analysis[J]. *Soil and Tillage Research*, 2022, 216: 105250.
- [22] MARTIN M, MARTIN R C, ALLMAN S, *et al.*. Quantification of rare earth elements using laser-induced breakdown

- spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 114: 65-73.
- [23] RETHFELDT N, BRINKMANN P, RIEBE D, *et al.*. Detection of rare earth elements in minerals and soils by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) using interval PLS[J]. *Minerals*, 2021, 11(12): 1379.
- [24] NIST atomic spectra database lines[EB/OL]. https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [25] CHINNI R C, CREMERS D A, RADZIEMSKI L J, *et al.*. Detection of uranium using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63(11): 1238-1250.
- [26] RUSSO R E, MAO X L, LIU H C, *et al.*. Time-resolved plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation[J]. *Applied Physics A*, 1999, 69(S1): S887-S894.
- [27] YI R X, GUO L B, ZOU X H, *et al.*. Background removal in soil analysis using laser-induced breakdown spectroscopy combined with standard addition method[J]. *Optics Express*, 2016, 24(3): 2607-2618.
- [28] DEVANGAD P, UNNIKRISHNAN V K, NAYAK R, *et al.*. Performance evaluation of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for quantitative analysis of rare earth elements in phosphate glasses[J]. *Optical Materials*, 2016, 52: 32-37.

作者简介:



刘小亮(1985—),男,安徽潜山人,博士,讲师,2007年于南华大学核工程与核技术专业获得学士学位,2014年于兰州大学获得理学博士学位,主要从事激光等离子体光谱、激光与物质相互作用、气体高次谐波及放射性核素分析等方面的研究。E-mail: 201960177@ecut.edu.cn



刘云海(1976—),男,广东揭西人,博士,教授,博士生导师,1997年于华东地质学院工业分析专业获得学士学位,2003年于中山大学获得理学硕士学位,2008年于武汉大学获得理学博士学位,主要从事放射性核素吸附分离新材料、放射性核素污染治理、激光光谱学等方面的研究。E-mail: yh-liu@ecut.edu.cn