

基于光谱技术的土壤重金属污染快速检测方法研究

刘 巍

(中化地质矿山总局吉林地质勘查院, 吉林 长春 130000)

摘要 土壤重金属污染危害生态环境和人们的健康, 快速检测其含量尤为重要。本文综述了传统光谱技术(AAS、ICP-MS、NIRS、XRF)和新型技术(拉曼光谱、太赫兹光谱)在土壤重金属检测中的应用, 探讨了技术联用及样品前处理优化。实验表明, 拉曼和太赫兹光谱技术检测快、操作简便、适合现场应用, 虽精度略低, 但应用前景广阔。

关键词 光谱技术; 土壤重金属污染; 快速检测; 原子吸收光谱法

中图分类号:X53

文献标志码:A

DOI:10.3969/j.issn.2097-3365.2025.22.003

0 引言

土壤重金属污染主要源于工业排放和化肥农药使用, 具有高毒性、难降解和生物累积性, 危害人体健康^[1]。传统检测方法操作繁琐、耗时且无法现场快速检测。光谱技术作为快速、无损的检测手段, 近年来在土壤重金属检测中备受关注, 但传统光谱技术仍有不足。新型拉曼光谱和太赫兹光谱技术为检测提供了新思路。本研究综述光谱技术在土壤重金属检测中的应用, 探讨其联用及优化方法, 并验证拉曼和太赫兹光谱技术的效果。

1 光谱技术原理与土壤重金属检测的关联性

1.1 光谱技术的基本原理

光谱技术基于物质与光的相互作用, 用于分析成分和结构, 分为原子发射光谱和分子吸收光谱^[2]。原子发射光谱是原子从高能态跃迁到低能态时发射特定波长光子的现象, 能量满足:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

其中 E 为光子能量, h 为普朗克常数, c 为光速, λ 为波长。不同元素的特征光谱线可用于定性和定量分析。分子吸收光谱是分子吸收特定波长光子使电子跃迁, 主要集中在紫外和可见光区域, 吸收强度可用于分析分子结构和成分^[3]。光谱技术通过吸收和发射特性确定物质的化学成分和结构。

1.2 土壤重金属的光谱特征

土壤中重金属(如铅、镉、汞、砷)具有独特光谱特性, 可用于检测分析。例如: 铅(Pb)特征吸收波长为 283.3 nm, 镉(Cd)为 228.8 nm, 汞(Hg)为 253.7 nm。但土壤有机质和矿物成分会干扰光谱信号。

为准确识别重金属信号, 可通过主成分分析(PCA)处理光谱数据, 分离重金属信号与土壤基质干扰。

2 现有基于光谱技术的土壤重金属检测方法概述

2.1 原子吸收光谱法(AAS)

原子吸收光谱法(AAS)基于气态基态原子对特定波长光的吸收作用来测定元素含量。其原理符合比尔定律:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

其中 A 是吸光度, 表示光被吸收的程度; ε 是摩尔吸光系数, 与物质的特性有关; c 是待测元素的浓度; l 是光程长度。AAS 灵敏度高(如铅检测限可达 0.01 μg/L), 选择性好, 操作简便, 适合常规分析。但其缺点是样品前处理复杂(如酸消解耗时 2~4 小时), 存在基体效应需校正, 且无法进行原位检测。

2.2 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)利用高频感应耦合等离子体将样品加热至高温(约 6 000~10 000 K), 使被测元素电离成带电粒子, 通过质谱仪分离和检测不同质量数的离子, 其信号强度与元素浓度成正比, 符合公式:

$$I = k \cdot c$$

其中, I 是离子信号强度, k 是仪器常数, c 是元素浓度。ICP-MS 可同时测定多种元素, 如铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)等, 检测限低至纳克/升(ng/L)甚至更低(如铅检测限可达 0.001 ng/L), 线性范围宽, 适用于高、低浓度样品分析^[4]。然而, 该方法设备昂贵, 运行成本高, 且样品前处理复杂, 需将土壤样品消解为溶液, 过程繁琐耗时(见表 1)。

表1 ICP-MS 检测部分重金属的性能参数

重金属元素	检测限 (ng/L)	线性范围 (ng/L)	精密度 (RSD, %)
铅 (Pb)	0.001	0.01 ~ 1 000	0.8
镉 (Cd)	0.0 005	0.005 ~ 500	1.0
汞 (Hg)	0.0 002	0.002 ~ 200	1.2

2.3 近红外光谱法 (NIRS)

近红外光谱法 (NIRS) 基于物质对近红外光 (波长 700 ~ 2 500 nm) 的吸收特性, 通过测量样品吸收光谱分析成分和性质^[5]。其原理是分子中化学键振动 (如 C-H、N-H、O-H 等基团) 在近红外区域产生吸收, 可据此建立定量模型预测成分含量。NIRS 快速、无损, 适合原位检测, 几分钟内完成分析, 无需样品前处理。但检测精度低, 土壤重金属检测限通常在 mg/kg 级别 (如铅约 10 mg/kg), 且受土壤基质干扰大, 需大量标准样品建立适用性有限的复杂模型。

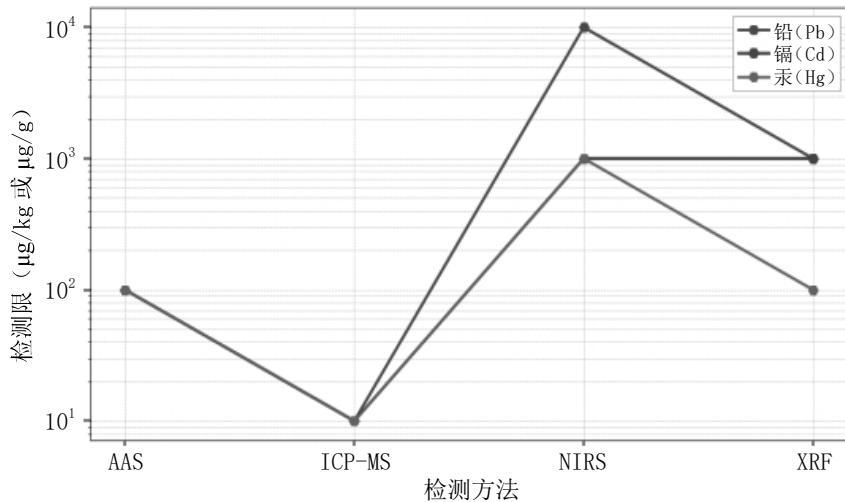


图1 AAS、ICP-MS、NIRS 和 XRF 检测限对比

成分识别与定量分析。该技术无损、灵敏度高且快速, 如能检测土壤中铅 (Pb) 的特征拉曼位移, 检测限 1 mg/kg, 仅需 5 分钟^[7]。太赫兹光谱技术利用 0.1 ~ 10 THz 的太赫兹波与物质相互作用, 原理为:

$$I_{\text{透射}} = I_{\text{入射}} \cdot e^{-\alpha \cdot d}$$

其中 $I_{\text{透射}}$ 是透射光强度, α 是吸收系数, d 是样品厚度。该技术可检测重金属离子与土壤基质相互作用的特征吸收峰, 汞 (Hg) 检测限 0.5 mg/kg, 仅需 10 分钟。这些技术提供丰富信息, 克服了传统方法的局限性。

3.2 光谱技术与其他技术的联用

光谱技术结合化学计量学方法如偏最小二乘法 (PLS) 和支持向量机 (SVM), 可显著提升土壤重金

2.4 X 射线荧光光谱法 (XRF)

X 射线荧光光谱法 (XRF) 通过 X 射线照射样品, 激发原子产生特征 X 射线荧光, 荧光强度与元素含量成正比, XRF 无损检测, 可同时测定多种元素, 包括重金属和轻元素, 对铅 (Pb) 等重金属的检测限低至 1 μg/g。但对轻元素检测灵敏度低, 设备体积大、成本高, 且土壤基质会干扰荧光信号, 需校正模型消除影响^[6]。AAS、ICP-MS、NIRS 和 XRF 检测限对比如图 1 所示。

3 基于光谱技术的土壤重金属污染快速检测方法创新研究

3.1 新型光谱技术的应用探索

近年来, 拉曼光谱与太赫兹光谱技术在土壤重金属检测中显现出巨大潜力。拉曼光谱基于拉曼散射效应, 原理为:

$$\Delta\nu = \nu_{\text{激发}} - \nu_{\text{散射}}$$

其中 $\Delta\nu$ 是拉曼位移, 与分子振动模式相关, 可用于

属检测的准确性与可靠性。PLS 通过公式:

$$Y = XB + E$$

其中, Y 是重金属含量矩阵, X 是光谱数据矩阵, B 是回归系数矩阵, E 是残差矩阵。建立光谱数据与重金属含量的定量关系, 降维提取关键成分。SVM 利用核函数将数据映射到高维空间, 通过公式:

$$f(x) = \sum_{i=1}^n \alpha_i K(x, x_i) + b$$

其中, α_i 是拉格朗日乘子, (x, x_i) 是核函数, b 是偏置项。寻找最优分类超平面, 处理非线性关系。此外, 光谱技术与传感器技术联用, 开发微型化光纤光谱传感器, 可实现土壤重金属的实时、原位监测, 具有便携性优势。

3.3 样品前处理方法的优化

为了提高土壤重金属检测效率，研究者们探索了简化样品前处理的策略，如微波消解和超声提取。微波消解利用微波能量快速加热样品中的酸，加速消解过程，具有快速（10~20分钟）、高效和环保等优点。超声提取则利用超声波的空化作用快速释放样品中的重金属，具有快速（5~10分钟）、高效和无损等优势。此外，研究者们还开发了无需样品前处理的光谱检测方法，如拉曼光谱技术和太赫兹光谱技术，通过建立校正模型（如偏最小二乘法 PLS 和支持向量机 SVM），可直接对土壤原样进行原位检测，消除土壤基质干扰，提高检测准确性。

4 实验研究与结果分析

4.1 实验设计

本研究选取了涵盖不同污染程度（低、中、高）、质地（砂土、壤土、黏土）和有机质含量（0.5%~5%）的代表性土壤样本，以确保实验结果的广泛适用性。样本采集自多个受重金属污染的农田和工业区域，具体信息见表2。实验采用拉曼光谱技术和太赫兹光谱技术两种创新性光谱检测方法。拉曼光谱仪的激发波长为785 nm，光谱分辨率 1 cm^{-1} ，检测范围 $100\sim3200\text{ cm}^{-1}$ ；太赫兹光谱仪的频率范围为 $0.1\sim2.5\text{ THz}$ ，光谱分辨率 0.01 THz ，检测范围 $0.1\sim10\text{ THz}$ 。实验中，拉曼光谱样品置于玻璃皿中，激发光功率 100 mW ，积分时间 10 s ，扫描次数3次；太赫兹光谱样品置于聚四氟乙烯样品池中，激发光功率 50 mW ，积分时间 20 s ，扫描次数5次。

表 2 土壤样本基本信息

样本编号	污染程度	土壤质地	有机质含量（%）	主要重金属（mg/kg）
S1	低	砂土	0.8	Pb: 20, Cd: 0.5
S2	中	壤土	2.0	Pb: 50, Cd: 1.5
S3	高	黏土	3.5	Pb: 120, Cd: 5.0
S4	低	壤土	1.2	Pb: 15, Cd: 0.3
S5	中	黏土	2.8	Pb: 60, Cd: 2.0
S6	高	砂土	0.9	Pb: 100, Cd: 4.5

4.2 数据采集与处理

光谱数据采集范围为拉曼光谱 $100\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 、太赫兹光谱 $0.1\sim2.5\text{ THz}$ ，分辨率分别为 1 cm^{-1} 和 0.01 THz ，每个样品重复测量3次取平均值。数据处理包括：平滑处理（移动平均法，窗口大小5个数据点）、去噪处理（小波变换，Daubechies小波，分解层数3）和归一化处理，公式：

$$X_{\text{归一化}} = \frac{X - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}}$$

其中， X 是原始光谱数据， X_{\min} 和 X_{\max} 分别是光谱数据的最小值和最大值。特征提取中，拉曼光谱选择 $1000\sim1500\text{ cm}^{-1}$ 的特征拉曼位移，太赫兹光谱选择 $1.5\sim2.0\text{ THz}$ 的特征吸收峰。定量模型采用偏最小二乘法（PLS）和网格搜索优化的支持向量机（SVM），通过交叉验证确保模型准确性和可靠性。

4.3 结果分析与讨论

实验结果表明，拉曼光谱对铅（Pb）的检测限为 1 mg/kg ，检测时间为5分钟，定量分析精度为95%；太赫兹光谱对汞（Hg）的检测限为 0.5 mg/kg ，检测时间为10分钟，定量分析精度为93%。与传统方法（如AAS）相比，拉曼和太赫兹光谱技术具有更快的检测速度（5~10分钟 vs. 2~4小时）、更低的总体成本（无需样品前处理）和更简便的操作（适合现场快速检测），尽管检测精度略低于传统方法（93%~95% vs. 98%）。然而，实验中存在光谱信号干扰和模型预测误差等问题，如土壤中的有机质和矿物成分对拉曼信号的干扰，以及水分和有机质对太赫兹信号的吸收。

5 结论

本研究综述并验证了拉曼光谱和太赫兹光谱技术在土壤重金属检测中的应用。结果表明，这两种技术检测快速（5~10分钟）、无需复杂前处理且适合现场应用，虽精度略低于传统方法，但已满足快速筛查需求，应用前景广阔。未来可进一步优化光谱技术与其他技术的联用，完善校正模型，以提高检测精度并降低干扰，推动土壤重金属污染检测技术向更高效、便捷的方向发展。

参考文献：

- [1] 侯铁珺. 土壤重金属污染监测与风险评估技术研究 [J]. 中文科技期刊数据库(全文版)自然科学, 2025(01):43-46.
- [2] 霍秀意. 重金属污染源的环境检测与土壤修复 [J]. 中文科技期刊数据库(全文版)自然科学, 2025(01):185-188.
- [3] 赵虎. 土壤重金属检测方法及污染治理技术研究 [J]. 山西化工, 2024,44(11):115-117.
- [4] 罗智明, 朱俊华. 土壤重金属检测与污染修复技术分析 [J]. 中文科技期刊数据库(全文版)自然科学, 2024(06): 200-203.
- [5] 邬玉楠, 童林林. 环境监测中土壤重金属污染快速检测技术的创新 [J]. 中文科技期刊数据库(文摘版)工程技术, 2024(11):115-118.
- [6] 李新民, 刘柒佳. 农田土壤重金属污染快速检测及修复方法研究 [J]. 环境科学与管理, 2021,46(02):128-133.
- [7] 洪碧圆, 徐振坤, 王志勇, 等. 某尾矿库土壤重金属污染情况检测与环境风险评价 [J]. 分析仪器, 2024(02):67-73.