

以滤纸为基质利用 LIBS 定量分析水溶液中铅元素

修俊山 侯华明 钟石磊 王振南 卢 渊 郑荣儿

(中国海洋大学光学光电子实验室, 山东 青岛 266100)

摘要 为了提高激光诱导击穿光谱(LIBS)技术检测水溶液的灵敏度和重复性,利用激光诱导击穿光谱对水溶液中 Pb 元素进行检测分析。采用滤纸作为固体基质,选取 Mn 作为 Pb 的内标元素,将配置好的不同浓度的 Pb 溶液滴入滤纸中,比较采用内标法与无内标法定标的分析结果,表明选取 Mn 作为 Pb 的内标元素的定标曲线拟合相关系数 R^2 达到 0.998,检测限与实际测量值的相对误差较小。通过对实验系统的探测延时、门宽等参数的优化,在更低的激发能量下,经线性拟合计算得到 Pb 元素的检测限为 3.87 mg/L 质量浓度,与以往实验中利用喷流方式检测相比,检测灵敏度提高了大约 10 倍,而且与同类方法比较检测限也相对较低。该实验系统样品处理简单,节省检测时间,为 LIBS 应用到现场快速检测重金属元素提供了一种较为实际的方法。

关键词 光谱学; 内标法; 激光诱导击穿光谱; 重金属 Pb; 滤纸; 检测限

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0815003

Quantitative Determination of Heavy Metal Element Pb in Aqueous Solutions by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using Paper Slice Substrates

Xiu Junshan Hou Huaming Zhong Shilei Wang Zhennan Lu Yuan Zheng Rong'er

(Optics and Optoelectronics Laboratory, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract In order to improve detection sensitivity and reproducibility of metal element analysis in aqueous solutions using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), a paper slice has been used as a liquid absorber to transform liquid sample analysis to solid sample analysis. Calibration curves for metal element Pb under different concentrations have been obtained. The results demonstrate that the analysis accuracy and error of detection limit produced by the internal standard method are more precise than those in absence of internal standard. Mn is chosen as the reference element. With optimized experimental parameters, such as the delay time for LIBS signal detection, gate width and pulse energy, the detection limit of Pb is determined to be 3.87 mg/L, which is lower than those obtained by similar detected methods. The detection sensitivity is about ten times higher than that in our previous experiments, in which the laser pulse is focused on the surface of the liquid jet. The paper sample is very easy to handle so that the detected time can be greatly shortened. As the lower pulse energy is needed, this approach provides a more practical approach for metal element analysis in aqueous solutions by using LIBS.

Key words spectroscopy; internal standard method; laser induced breakdown spectroscopy; heavy metal Pb; filter paper; detection limit

OCIS codes 020.1335; 140.3440; 300.6365

1 引 言

铅作为一种慢性的积累性毒物和潜在的致癌、

致突变物质,在人体骨骼中能够积蓄,对人体的神经系统、造血器官和肾脏造成一定的伤害,使人类的健

收稿日期: 2011-03-07; 收到修改稿日期: 2011-04-22

基金项目: 国家 863 计划(2006AA09Z243)和山东省自然科学基金(Y2006A26)资助课题。

作者简介: 修俊山(1986-),男,硕士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱的理论及实验等方面的研究。

E-mail: xiujunshan@126.com

导师简介: 郑荣儿(1959-),女,教授,博士生导师,主要从事激光光谱技术及其应用等方面的研究。

E-mail: rzheng@ouc.edu.cn(通信联系人)

康受到很大的威胁^[1]。目前对水中重金属铅污染的测量主要是依赖在实验室进行的化学分析方法和光谱分析方法,最常用的方法有阳极溶出伏安法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体光谱法、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[2]等。这些分析方法虽然检测灵敏度较高,但要经历取样、制样、化验等一系列的过程,操作复杂,耗时较长,而且相关仪器体积大,主要在实验室完成,难以满足现场快速探测的需求。

激光诱导击穿光谱(LIBS)作为一种近年发展起来的对元素定性定量分析的光谱技术,其突出的优势在于测量时间短、无需对样品预先处理且可对多种成分同时进行分析,可以实现对微量污染物的快速、无接触和在线探测,已经广泛应用到固体、液体、气体元素成分的实时测量^[3~5]。将其应用到对土壤中铅的检测^[6,7],也取得了较好的效果,其中采用双脉冲 LIBS,检测限达到 20 $\mu\text{g/g}$ 质量比^[6]。然而在 LIBS 技术检测液体样品时,因受到液体内部压力、波动、吸收等因素的影响,激光诱导等离子体寿命缩短,与空气环境相比,其检测灵敏度大大降低。为了将该分析技术更好地应用到液体样品的检测中,提高检测灵敏度成为各国科学家关注的焦点^[8~12]。

改变检测液体样品的形态,是改善 LIBS 信号,提高检测灵敏度行之有效的方法:1) 将液体样品转换成固体样品进行检测,如将溶液速冻成冰块^[8]、将溶液沉淀过滤压成饼状物^[9];2) 将液体样品吸附到固体物体上,如木炭^[10]、木块^[11]或纸片上^[12]。但是有的方法样品预处理时间相对较长^[9,10],应用到现场快速探测受到了限制,有的由于原子辐射快速衰退,导致检测限仍然不够低^[8]。

近年来本课题组也应用 LIBS 技术对水和泥浆中的铅污染检测进行了研究^[13,14],其中对水中的 Pb 元素利用喷流方式检测,其检测限为 50 mg/L 质量浓度^[13]。本实验为了进一步提高水中的 Pb 元素的检测灵敏度,特选取滤纸作为吸附物体,而且对 Pb 元素的定量方法进行了研究,并探讨了该实验系统用以现场快速检测的可行性。

2 实验介绍

2.1 实验装置

实验系统如图 1 所示,光源为基频 1064 nm 的 Nd:YAG 激光器(Quantel, Brilliant),脉冲频率为 10 Hz,脉宽为 10 ns,激光光束经透镜($f=38.1$ mm)聚焦在滤纸表面,滤纸黏贴在金属靶上一起固定在恒

速的电动旋转平台上并随其转动,使得每个烧蚀激光脉冲作用在滤纸不同的位置,激光与样品作用后产生等离子体,其发射光谱由双透镜收集经光纤导入光谱仪(Acton, Spectrapro-2500i),选择 1200 line/mm 的光栅,光信号由激光器 Q-Switch 触发的 ICCD (Andor, 1024 pixel \times 1024 pixel, 像素大小 13 μm) 进行探测,每张光谱图有 100 个激光脉冲进行积分。利用 Origin 软件对数据进行处理。

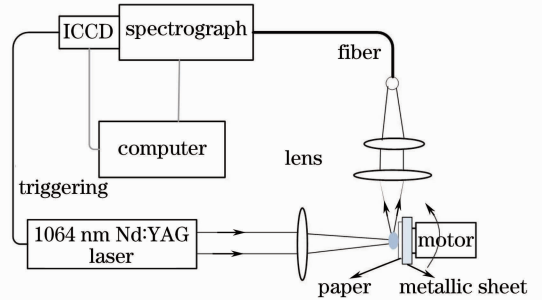


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS experimental setup

2.2 样品制备

实验中采用去离子水与 PbNO_3 , MnCl_2 粉末配制混合溶液,其中 Pb 的质量浓度为 10~1000 mg/L,所有溶液中 Mn 的质量浓度均为 200 mg/L。

选取慢速定量滤纸(灰分 0.01%)作为固体基质,首先将多层滤纸黏贴在一块磨平的金属靶上,然后固定在转动机上,用滴管将溶液均匀地滴在滤纸上,使用镊子将汲取溶液的滤纸紧紧地贴在金属靶上,静待 2 min,比只使用单层滤纸汲取了更多的溶液,而且固定在金属靶上更平整、稳定。

图 2 为滤纸激光脉冲聚焦前后的对比照片,在本实验条件下,滤纸的表面几何特性没有发生明显的改变,重复频率较高,但是如果长时间聚焦,纸的表面将会受损,对检测产生影响。鉴于 LIBS 的现场快速检测的特性,并不需要长时间聚焦,因此在现场快速检测阶段,滤纸表面将不会发生明显的改变。

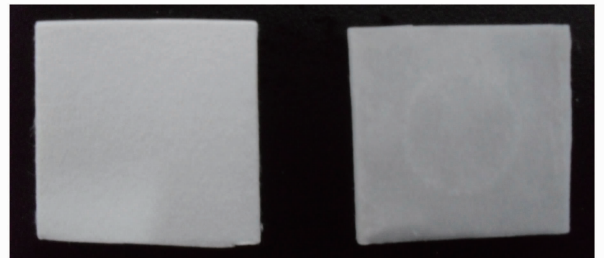


图 2 脉冲聚焦前后滤纸的表面形态

Fig. 2 Surface morphology of filter paper before and after laser pulse focused on

2.3 定标元素

实验中选取滤纸作为固体基质,当用激光诱导击穿光谱进行分析时,滤纸中吸取和本身含有元素的分布均匀性、吸水后表面的几何特性和烧蚀激光功率密度的涨落等都会影响信号的稳定性,从而对分析结果产生较大的影响,因此本实验采用内标法确定微量元素的含量。

图 3 为滤纸中有样品[图 3(a)]和无样品[图 3(b)]的典型 LIBS 光谱图。滴入滤纸的样品是质量浓度为 1000 mg/L 的 Pb 和 200 mg/L 的 Mn 的混合溶液,选择的实验条件为激光脉冲能量为 30 mJ,ICCD 延时 2.2 μs 和门宽为 2.6 μs ,增益为 100。从图 3(b)中可以看出,滤纸中在 Pb 的 405.78 nm 谱

线附近无合适的内标元素线,因此需加入一种固定含量的元素作为 Pb 元素的内标元素。图 3(a)显示 Mn 的 403 nm 附近的谱线在 405 nm 附近便于观察,而且图 3(b)滤纸对应的波长范围内无干扰信号,因此选择 Mn 元素作为 Pb 元素的内标元素。表 1 为探测元素 Pb 和内标元素 Mn 的特征谱线参数。表中显示 MnI 的 3 条谱线跃迁的下能级都为基态,但是在本实验所选取的探测延时和较低浓度下,并无明显的自吸收现象,如图 3(a)所示。考虑到对于跃迁下能级相同的谱线,上能级电子布局数越大的谱线随着探测延时的增加所受自吸收影响减弱得越快,实验中特选取 MnI 3 条谱线中上能级电子布局数最大的一条谱线 403.07 nm 作为内标谱线。

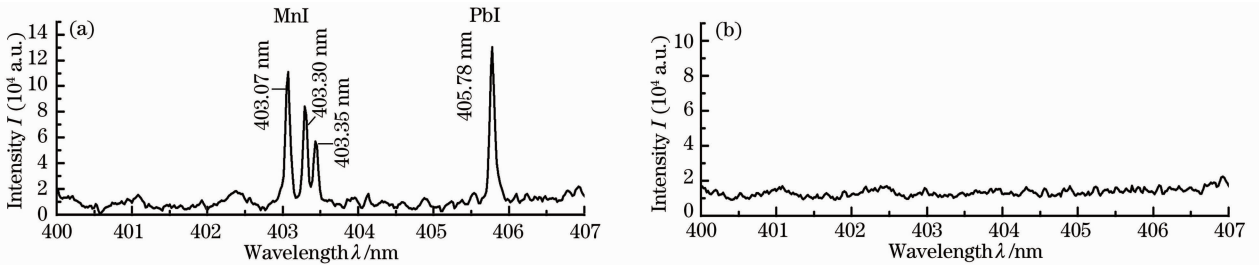


图 3 典型的 LIBS 光谱图。(a) 滤纸中有样品;(b) 滤纸中无样品

Fig. 3 Typical LIBS spectra. (a) Paper with samples; (b) paper without samples

表 1 探测元素 Pb 和内标元素 Mn 的特征谱线参数

Table 1 Spectral parameters of detection Pb and internal standard Mn

λ /nm	$A_i/(10^7 \text{ s}^{-1})$	$E_i - E_k/\text{eV}$	Terms	$g_i - g_k$	$J_i - J_k$
PbI 405.78	8.9	1.3205—4.3751	$6s^2 6p(^2P)7s-6s^2 6p^2$	5—3	2—1
MnI 403.07	1.7	0—3.0751		6—8	5/2—7/2
MnI 403.30	1.65	0—3.0733	$3d^5 4s(^6S)4p(3P^0)-3d^5 4s^2 a^6 S-Z^6 P^0$	6—6	5/2—5/2
MnI 403.45	1.58	0—3.0722		6—4	5/2—3/2

3 实验结果

3.1 激光诱导击穿光谱的时间演化特性

为了获得最佳条件来提高 LIBS 技术分析微量

元素的灵敏度,首先测定 Pb 元素(405.78 nm)LIBS 光谱信号的时间演化特性。

图 4(a)是 Pb 元素质量浓度为 1000 mg/L 时的

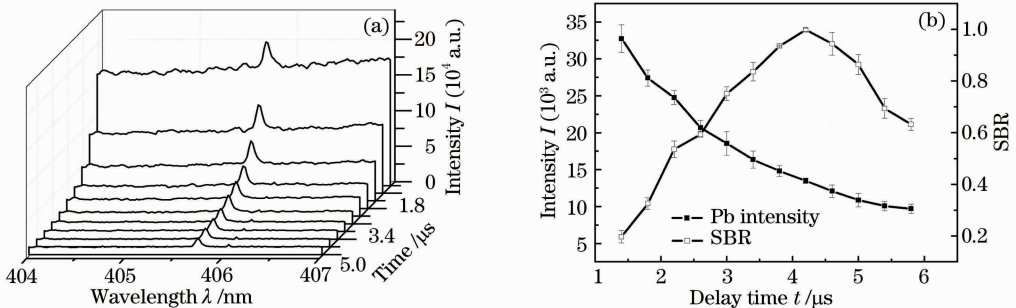


图 4 Pb 元素 405.78 nm 谱线的时间演化特性。(a) 信号光谱图;(b) 谱线强度与信背比

Fig. 4 Time evolution property of Pb at 405.78 nm spectral line. (a) Signal spectra; (b) line intensity and signal to background ratio

405.78 nm 的 LIBS 光谱信号随时间演化的图像, 图 4(b) 为 Pb 的 405.78 nm 谱线强度和信背比 (SBR) 随时间的演化特性, 图中的谱线强度为去背景后的峰值强度, 图中每个点为相同浓度下经 3 个靶, 每个靶 3 次共 9 次测量得出的谱线峰值强度和信背比的平均值, 图中的误差条为标准偏差。实验中激光脉冲能量 30 mJ, ICCD 采样门宽为 0.2 μ s, 增益为 100, 为了避开初期较强的韧致辐射和连续辐射噪声, 数据从 1.4 μ s 后开始采集, 步长为 0.4 μ s。

从图 4(a) 中可以直观地看出, 等离子体形成初期主要是以韧致辐射为主, 连续背景较强, 导致开始信背比很低。随着延时的增加, 背景信号减弱, 等离子体逐渐冷却, 信号强度降低, 但是背景信号减小的速率快于等离子体冷却的速率, 导致信背比增大, 达到一个峰值, 如图 4(b) 所示。当延时继续增大时, 由于 LIBS 信号减弱速度大于背景信号, 导致信背比减小。综合考虑信号强度与信背比的关系, 为了能够取得最佳效果, 确定采集光谱的最佳延时为 2.2 μ s, 门宽为 2.6 μ s。

3.2 激发能量对激光诱导击穿光谱的影响

为了研究提高脉冲能量对光谱信号的影响, 实验中测定了脉冲能量大于 30 mJ 时 Pb 的 405.78 nm 谱线信号强度与信背比的变化情况如图 5 所示。实验参数为 ICCD 延时 2.2 μ s, 门宽为 2.6 μ s, 无增益。图中显示, 在 30~90 mJ 的能量范围内, 随着激光脉冲能量的增加, 虽然信号强度明显增加, 但是信背比并没有明显的变化, 甚至有下降的趋势, 而且在无增益的条件下, 脉冲能量为 30 mJ 时, 谱线同样具有较

高的强度。从表 2 中也可以看出, 同类方法中所用的脉冲能量最低为 35 mJ。因此从信背比角度考虑, 实验无需选择更高的脉冲能量, 而且为了与同类方法更具有可比性, 特选择激光脉冲能量为 30 mJ。

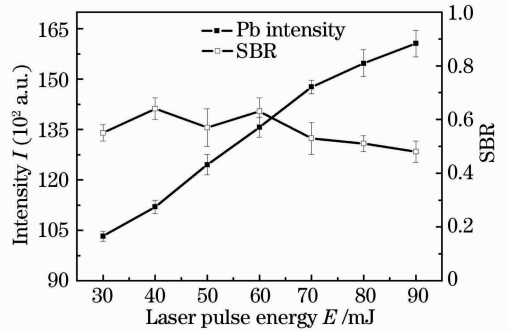


图 5 不同激光能量下的信号强度与信背比

Fig. 5 Line intensity and signal to background ratio with different laser pulse energies

3.3 定量分析

图 6 为分析元素 Pb 的浓度拟合曲线, 横坐标为 Pb 元素的质量浓度, 纵坐标图 6(a) 为 Pb 与 Mn 的谱线峰值强度之比 (内标), 图 6(b) 为 Pb 元素的谱线峰值强度 (无内标)。为了更直观快速计算所检测样品的含量, 特计算谱线的峰值强度进行定量分析。每个点为每个浓度经 3 个靶, 每个靶 3 次共 9 次测量得到的谱线强度 (比) 的平均值, 图示中的误差条均为标准偏差。实验中激光脉冲能量为 30 mJ, 探测延迟和门宽分别为 2.2 μ s 和 2.6 μ s, ICCD 增益为 100。选取 Pb 的质量浓度为 10~1000 mg/L 所对应的 7 组浓度进行分析。

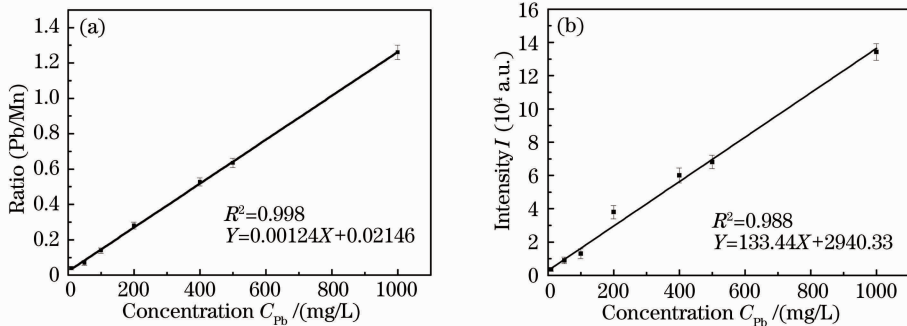


图 6 在 30 mJ 激光能量下 Pb 的 405.78 nm 分析线的定标曲线。(a) 内标拟合; (b) 无内标拟合

Fig. 6 Calibration curve for Pb 405.78nm spectral line at laser energy of 30 mJ. (a) Internal standard method; (b) without the internal standard method

根据检测限的计算公式 $C_{LOD} = 3\sigma_B/s$, 式中 σ_B 为 10 次测量滴入去离子水滤纸的 LIBS 信号的标准偏差, s 为定标曲线的斜率, 经上述公式计算, 分别得出 Pb 元素的检测限为 3.87 和 10.32 mg/L 质

量浓度。

图 7 为本系统所能检测到的最低 Pb 质量浓度 (4 mg/L) 时的光谱图, 图中 405.78 nm 谱线信背比为 2.7, 能够分辨。

通过上述内标与无内标定标方法的比较显示,根据无内标标定的方法计算的检测限与实际测量值相对误差较大。充分表明对于滤纸基底,烧蚀激光脉冲密度的涨落、吸水纸中滴入溶液的分布是否均匀以及表面的几何特性等因素都会对信号产生一定的影响,如果只采用信号强度进行定标,那么误差将会更大。因此对于本实验系统,采用内标法定标更

表 2 利用 LIBS 对不同基底中液体样品的检测限和激发能量的对比

Table 2 A comparison of C_{LOD} and excited energy of liquid samples detected using LIBS for different substrates

Substrate	Paper substrate		Wood	Carbon	Ca(OH) ₂
	This work	Ref.			
$C_{LOD}/(\text{mg/L})$	3.87	3* ^[10]	0.074 ^[9]	10 ^[8]	20 ^[7]
Energy /mJ	30	170	100	35	160

* 95 mJ laser as second excitation light source and the interval is 1 μs between two pulses.

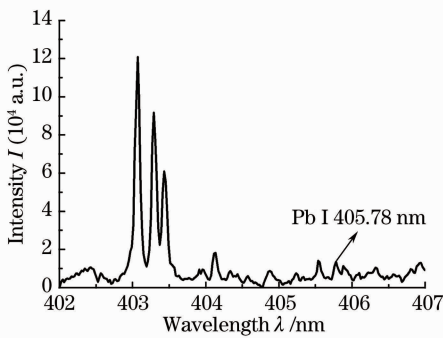


图 7 质量浓度为 4 mg/L 时 Pb 元素 405.78 nm 的 LIBS 光谱图

Fig. 7 LIBS spectrum of 405.78 nm Pb line at the concentration of 4 mg/L

4 结 论

通过将液体样品吸附到固体基底上进行检测,避免了检测液体样品时的不利因素。本实验采用滤纸作为固体基质,由于纸片制作简单,易操作,大大节省了处理样品的时间,保证了 LIBS 应用到现场快速探测的前提。实验中,比较了内标与无内标两种定标方法的分析结果,结果表明,采用 Mn 作为 Pb 的内标元素使得对 Pb 的检测限为 3.87 mg/L 质量浓度,与实际测量值的相对误差更小,内标法精度更高。通过优化系统参数,选择最佳探测延时,采用激光脉冲能量为 30 mJ,在激发能量更低的前提下,检测限优于其他方法,降低了对系统的要求。根据国家地下水质量标准^[15],目前该方法对 Pb 的检测限还不能达到第Ⅳ类(小于 0.1 mg/L 质量浓度)适宜工农业水体的要求,下一步工作研究的重点将会集中在在进一步提高激光脉冲的能量和使用干燥吹

为有利。

表 2 显示了对液体样品用不同的基底得到的 Pb 元素的检测限以及所用的激发能量,从表中可以看出在激发能量较低情况下,本实验与同样使用纸片作为基质的双脉冲检测结果相近,而且与同类方法比较检测限也相对较低。

风机对吸水纸进行实时干燥等方法研究上,旨在使检测限更低。

参 考 文 献

- 1 P. Mushak. Lead remediation and changes in human lead exposure; some physiological and biokinetic dimensions[J]. *Sci. Total Environ.*, 2003, **303**(1, 2): 35~50
- 2 Su Qingmei, Qin Wei. Advances in determination of lead in seawater[J]. *Marine Sciences*, 2009, **33**(6): 105~111
苏庆梅,秦伟. 海水中重金属铅的检测方法研究进展[J]. *海洋科学*, 2009, **33**(6): 105~111
- 3 Anna P. M. Michel. Review: Applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, **65**(3): 185~191
- 4 Li Jie, Lu Jidong, Lin Zhaoxiang *et al.*. Experimental analysis of spectra of metallic elements in solid samples by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(11): 2882~2887
李捷,陆继东,林兆祥等. 激光诱导击穿固体样品中金属元素光谱的实验研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(11): 2882~2887
- 5 Wang Chuanhui, Dai Lin, Zhang Xianyi *et al.*. Investigation on laser induced breakdown spectroscopy of AlCl₃ water solution [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(9): 1190~1194
王传辉,戴琳,张先燊等. AlCl₃ 水溶液的激光诱导击穿光谱研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(9): 1190~1194
- 6 Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 576~581
许洪光,管士成,傅院霞等. 土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿谱[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 576~581
- 7 V. S. Burakov, N. V. Tarasenko, M. I. Nedelko *et al.*. Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, **64**(2): 141~146
- 8 J. O. Cáceres, J. TorneroLópez, H. H. Telle *et al.*. Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**: 831~838
- 9 D. M. Diaz Pace, C. A. D' Angelo, D. Bertuccelli *et al.*. Analysis of heavy metals in liquids using laser induced breakdown spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion [J].

- Spectrochimica Acta Part B*, 2006, **61**(8): 929~933
- 10 R. L. VanderWal, T. M. Ticich, J. R. West *et al.*. Trace metal detection by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1999, **53**(10): 1226~1236
- 11 Chen Zhijiang, Li Hongkun, Liu Ming *et al.*. Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, **63**(1): 64~68
- 12 Pavel Yaroshchuk, Richard J. S. Morrison, Doug Body *et al.*. Quantitative determination of wear metals in engine oils using LIBS: The use of paper substrates and a comparison between single- and double-pulse LIBS[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, **60**(11): 1482~1485
- 13 Wu Jianguai, Fu Yuanxia, Li Ying *et al.*. Detection of metal ions in water solution by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(9): 1979~1982
- 吴江来,傅院霞,李 颖 等. 水溶液中金属元素的激光诱导击穿光谱的检测分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(9): 1979~1982
- 14 Lu Yuan, Wu Jianguai, Li Ying *et al.*. Experimental investigation of Pb in soil slurries by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(11): 3121~3125
- 卢 渊,吴江来,李 颖 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的土壤泥浆中Pb元素检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(11): 3121~3125
- 15 National Standardization Technical Committee. Quality standard for ground water. GB/T14848-9[S]. Beijing: China Standard Press, 1994
- 国家标准化技术委员会. 地下水质量标准. GB/T14848-9[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994