

基于激光诱导击穿光谱技术的水中 Cu 元素检测

王春龙 刘建国 赵南京* 石 焕 鲁翠萍 刘立拓 马明俊 章 炜 陈 东 张玉钧 刘文清

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 利用 Nd:YAG 脉冲激光器(波长为 1064 nm)作为激发光源,以高分辨率、宽光谱段的中阶梯光栅光谱仪和增强型电荷耦合器件为谱线分离与探测器件,在石墨富集的方式下测量并分析了水中铜元素的激光诱导击穿光谱(LIBS)特性。实验中以铜的 324.75 nm 特征谱线作为分析线,研究了水中铜元素的时间衰减特性,确定了最佳延迟测量时间为 1100 ns,最佳门宽为 2100 ns,通过对不同铜浓度样品的测量,给出了铜元素的定标曲线,并计算得到铜元素的检测限约为 0.0672 mg/L,研究结果为进一步实现水中痕量金属元素的快速检测提供了数据参考。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;水污染;重金属;铜;石墨

中图分类号 O657.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.s115005

Measurement of Trace Copper in Water Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Wang Chunlong Liu Jianguo Zhao Nanjing Shi Huan Lu Cuiping Liu Lituo
Ma Mingjun Zhang Wei Chen Dong Zhang Yujun Liu Wenqing

(Key Laboratory of Environment Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract The spectroscopy emission characteristics of trace heavy metal copper in water enriched with graphite is studied based on laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique, with a 1064 nm wavelength Nd:YAG laser as excitation source, the echelle spectrometer and intensified charge coupled device detector are used for spectral separation and high sensitive detection with high resolution and wide spectral range. The characteristic spectral line of 324.75 nm with detection delay time 1100 ns and gate time 2100 ns is selected for copper (Cu) in the experiment. The calibration curve of Cu is plotted based on different concentration measurement results, and the limit of detection with 0.0672 mg/L is obtained for Cu in water. The reference data is provided for further study on the fast measurement of trace heavy metals in water by laser induced breakdown spectroscopy technique.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; water pollution; heavy metals; Cu; graphite

OCIS codes 140.3440; 300.2140; 300.6210; 300.6365; 350.5400

1 引 言

水体重金属污染主要是指汞、镉、铅、铬以及类金属砷等生物毒性显著的重金属和具有一定毒性的一般重金属如锌、铜、钴、镍和锡等对水体造成的污染。水体重金属通过水生生物吸附、富集这种迁移

转化形式,通过食物链的作用对人类健康造成严重威胁^[1]。对水中有毒重金属元素的检测技术主要有 ICP/AES, XRF, FL/AAS, GF/AAS, RDE/AES 和激光诱导击穿光谱(LIBS)等^[2], LIBS 技术作为一种金属元素快速、实时分析的新手段,在土壤、珠宝、

收稿日期: 2011-07-21; **收到修改稿日期**: 2011-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(60908018)和国家重大科技专项(2009ZX07527-007, 2009ZX07420-008)资助课题。

作者简介: 王春龙(1979—),男,博士研究生,主要从事水体重金属元素测量技术方面的研究。

E-mail: clwang@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘建国(1968—),男,博士,研究员,主要从事环境污染光学监测新技术、目标散射特性和遥感监测技术等方面的研究。E-mail: jgliu@aiofm.ac.cn

* **通信联系人**。E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

矿物和文物等领域取得了良好的应用效果^[3],正发展成为一种极具应用前景的物质成分检测技术。

LIBS 水中痕量重金属检测主要采用液下、液面、液滴、液柱、水幕、液体喷雾、冰冻样品^[4]、化学固化^[5]、滤纸富集^[6]、软木塞富集^[7]和电化学沉积^[8]等方式,由于溅射污染光学表面,信号强度弱、等离子体寿命短、基体效应、富集不均匀等因素影响,检测灵敏度和稳定性都不理想^[9~12]。

本文以水中铜元素的特征分析与定量测量为例,利用脉冲激光作为光源,并以高分辨率、宽光谱范围中阶梯光栅光谱仪和增强型电荷耦合器件 (ICCD) 为谱线分离与探测器件,对富集在石墨基体表面的水体痕量元素铜进行 LIBS 实验测量与分析研究,测量系统简单,灵敏度高,样品制备快速,可重复使用,价格低廉,在制作便携式检测设备方面具有较大潜力。

2 实验系统

采用 1064 nm 波长的 Nd:YAG 激光器为光源,单脉冲能量 140 mJ,脉冲宽度 6 ns,激光束经焦距为 100 mm 的透镜后作用在待测样品表面,产生的激光等离子体光谱信号经焦距为 50 mm 的石英透镜耦合至光纤;传输至光谱仪完成光谱的分光与探测,其中,光谱仪 (Mechell 5000 型,英国 Andor 公司) 测量波长范围为 200~975 nm,分辨率 0.1 nm,探测器为 ICCD (iStar 型,英国 Andor 公司),像素 1024 pixel×1024 pixel。样品置于程控二维旋转工作台上,按预定轨迹实现无重复采样打点,以保证样品测量的均匀性和稳定性。实验系统原理框图如图 1 所示。

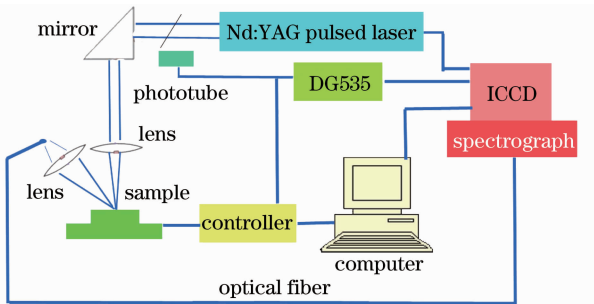


图 1 实验系统原理框图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

样品制备方法如下:使用电子天平称取分子量为 249.685 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体 39.307 mg 溶于 100 mL 二次蒸馏纯净水中充分溶解制成 100 mg/L 质量浓度的母液。取适量母液按不同比例进行稀释

配制 50, 25, 12.5, 10, 7.5, 5, 2.5, 1.25, 0.625, 0.3125 和 0.156 mg/L 质量分数的铜水溶液样本各 25 mL。石墨基底选择固定碳质量分数为 99.99% 的高纯石墨,所含微量杂质 (Ca, Mn 和 V 等),不会对 Cu, Cr, Cd, Pb 和 Zn 等重金属含量的测量产生明显影响,外形制成带凹槽的圆饼型 (内直径:18 mm, 深度:5 mm, 外直径:25 mm, 高度:9 mm),以保证每个样品将体积为 1.27 mL 的待分析溶液均匀富集到石墨基底表面,将样本置于专用蒸干炉中加热 3 min 蒸干,备用。

3 实验测量与结果分析

3.1 光谱测量

实验中记录水体样品在 200~800 nm 波长范围内的激光等离子体发射光谱,铜元素的原子谱线主要分布在 280~330 nm,主要有 282.44, 296.12, 297.83, 301.08, 310.86, 324.75 和 327.40 nm。其中灵敏度较高的两根谱线分别是 324.75 nm 和 327.40 nm,具有较大的谱线发射强度。在延时、门宽和不同浓度的实验中 324.75 nm 处的特征发射谱线首先出现,其强度始终高于 327.40 nm 处的特征发射谱线,基本不受石墨基体元素的特征谱线干扰,故实验中优先选取铜的 (CuI: 324.75 nm) 特征谱线进行分析。图 2 给出了被测样品在 324~328 nm 波段内的光谱。

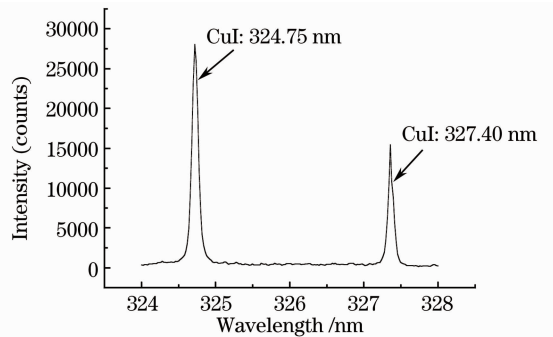


图 2 Cu 在 324~328 nm 波长范围内的激光等离子体发射光谱

Fig. 2 Plasma emission spectrum of copper within the range of 324~328 nm

根据激光等离子体发射光谱形成机制,连续背景辐射在初始阶段很强,特征原子谱线被湮没,它们都随着时间的推移迅速衰减,但由于特征谱线衰减的速度较慢,从而通过选择恰当的延迟时间 t_d 和门宽 t_b ,可以得到信噪比好、测量更精确的特征谱线。每种元素的衰减特性不同,需通过实验确定每种元

素的最佳延迟时间。图 3(a)给出了500~1400 ns延迟时间下铜(CuI:324.75 nm)特征信号谱线。图 3

(b)给出了延时衰减特性曲线。

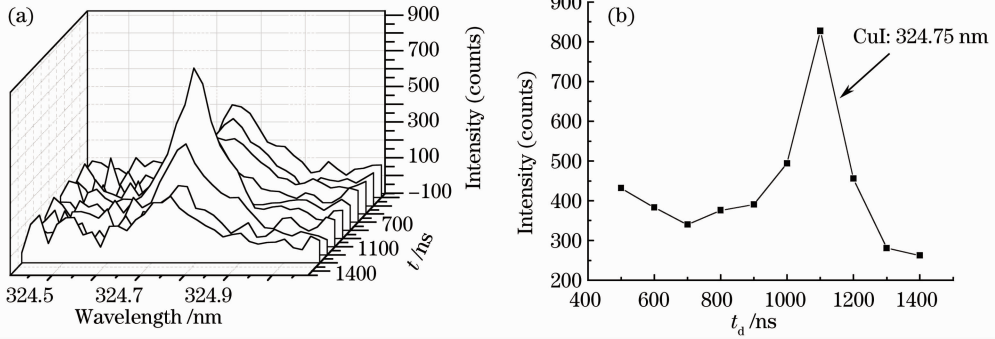


图 3 铜元素(CuI:324.75 nm)的延时衰减特性

Fig. 3 Decay characteristic of delay time for Cu 324.75 nm spectral line

由图 3 谱线衰减特性得到铜元素的信号强度在延迟时间为 1100 ns 时达到最大值,在 700~1100 ns 范围内强度随时间的增加而增大,之后强度随时间成指数衰减,这与等离子体信号的产生湮灭过程是一致的^[13]。

确定延时时间为 1100 ns 后,改变门宽 t_b ,随着门宽的增加,信号强度逐渐增大。图 4(a)给出了 100~2900 ns 门宽时间下铜(CuI:324.75 nm)特征信号谱

线。图 4(b)给出了谱线的信噪比(S/B)随门宽的变化曲线。信噪比随着时间的推移先增加后减小,这是因为等离子体产生的初始阶段,连续谱线较强,逐渐离子、原子谱线增强,使得谱线的信噪比增大,随着延迟时间增大,原子谱线强度减小,从而信噪比逐渐减小。从图 4(b)中得到信噪比在 2100 ns 时达到最大,综合考虑铜元素的谱线特性和实验中探测门宽的选取,确定铜元素的最佳门宽时间为 2100 ns。

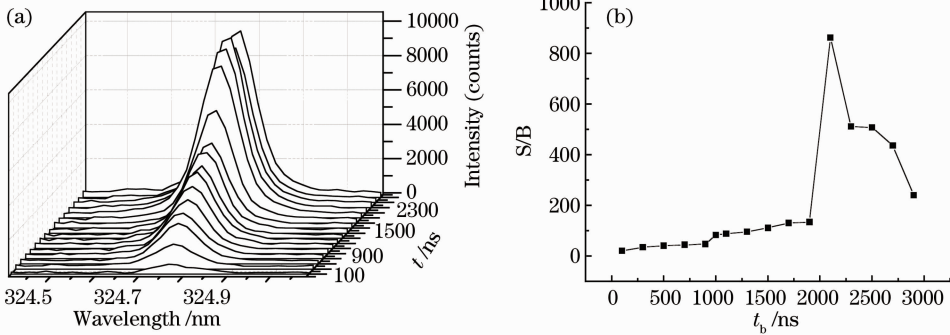


图 4 铜元素(CuI:324.75 nm)的门宽衰减特性

Fig. 4 Decay characteristic of gate time for CuI 324.75 nm spectral line

3.2 结果分析

当 LIBS 等离子体满足局部热平衡时,谱线强度与样品中被激发元素原子数浓度之间的简化关系^[14]可表示为

$$I = aC^b$$

式中 a 是实验常数,与激光能量、样品的均匀性及几何特性、实验系统的光学效率等有关; b 是分析元素浓度的函数, $b=b(C)$,取值一般为 0.5~1,当等离子体发射光谱的谱线不存在自吸收现象时,即薄等离子体时,可取 $b=1.0$,即谱线强度与浓度成正比。

定标曲线在元素浓度较高的时候会呈现出非线性,所以曲线的斜率必须要在浓度最低点处求得。

图 5(a)是质量分数为 $(0.156 \sim 3.125) \times 10^{-6}$ 的铜元素(CuI:324.75 nm)原始信号谱线,图 5(b)是根据实验数据拟合得到的铜元素定量分析的定标曲线,其中的横坐标是铜元素浓度,纵坐标是铜的(CuI:324.75 nm)谱线强度,实验参数为 $t_a = 1100$ ns, $t_b = 2100$ ns,增益为 50,累加 20 个激光脉冲。通过累加作用激光脉冲的次数可以减小测量过程中由于光谱的不稳定性对分析精度的影响。

Cu 元素的检测限可由定标曲线求得,其算法^[15,16]为

$$C_L = \frac{KS_b}{M}$$

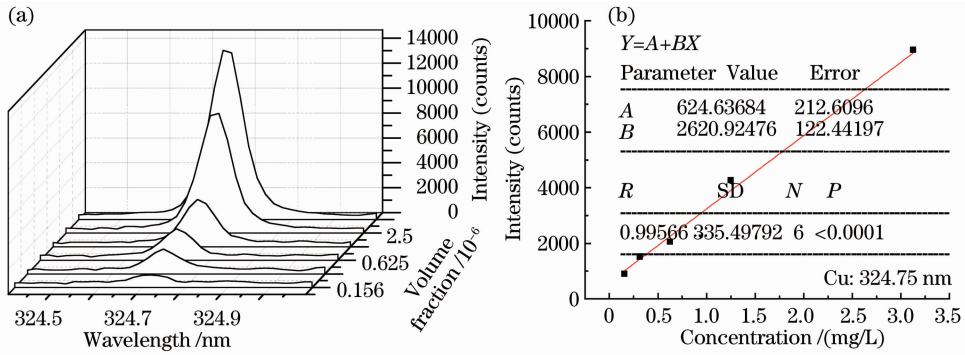


图 5 不同浓度下 Cu 的谱线强度及归一化强度随样品浓度的变化关系
Fig. 5 Relationship between LIBS intensity of copper and concentrations

式中 S_b 为标准偏差,它与激光能量的波动、样品表面至激光点间距的改变,由激光表面互扰而导致的等离子体变化有关, M 为定标曲线的斜率, K 为一定置信水平确定的次数,在定量化标准中规定取值为 3。采集 Cu 特征谱线 324.75 nm 附近 324.4~325.0 nm 范围内扣除信号的背景值,计算得到的标准偏差 $S_b = 58.71$ 。从图 5 拟合的定标曲线得到 $M = 2620.92476$,从而计算出 $C_L = 0.0672$ mg/L,即铜元素的检测限为 67.2×10^{-9} 。

4 结 论

应用 LIBS 技术对水中铜元素进行了实验研究,从分析线的选取,铜元素的衰减特性,浓度对特征谱线 LIBS 信号的影响等方面进行了分析,得出以下结论:1)选取铜的(CuI;324.75 nm)特征谱线作为分析线最合适;2)水中铜元素的最佳延迟时间是 1100 ns,最佳门宽为 2100 ns;3)根据谱线强度与浓度的关系,建立定标曲线,得到铜元素的最低检测限约为 0.0672 mg/L;4)石墨快速富集可有效改善检测限,提高重复性,为激光诱导击穿光谱用于水中痕量金属元素的快速检测提供了方法。

参 考 文 献

- Li Xiangping, Qi Jianying, Chen Yongheng. Preliminary health risk assessment of heavy metals in the main drinking water sources of Guangzhou[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, **31**(3): 547~553
李祥平, 齐剑英, 陈永亨. 广州市主要饮用水源中重金属健康风险的初步评价[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(3): 547~553
- M. Sadegh Cheri, S. H. Tavassoli. Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Opt.*, 2011, **50** (9): 1227~1233
- Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing *et al.*. Influence of laser energy and repetition rate on characteristic of laser-induced soil plasmas[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(2): 0215002
鲁翠萍, 刘文清, 赵南京 等. 激光能量及重复频率对土壤等离子

- 体特性的影响[J]. *中国激光*, 2011, **38**(2): 0215002
- Abdullah Shlaiman Alsulmi. Water Analysis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (Libs)[D]. Saudi Arabia. Kingdom of Saudi Arabia Ministry of Higher Education King Saud University, 2008. 5~25
- D. M. Diaz Pace. 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
- Wu Jinqian, Chang Liang, Liu Linmei *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of metals in solution with filter paper[J]. *Applied Laser*, 2010, **30**(4): 340~343
吴金泉, 常亮, 刘林美 等. 基于滤纸富集技术的 LIBS 污水检测[J]. *应用激光*, 2010, **30**(4): 340~343
- Zhijiang Chen, Hongkun Li. 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
- Zhao Fang, Zhang Qian, Xiong Wei *et al.*. High sensitive detection of trace heavy metals in water by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **33**(3): 137~140
赵芳, 张谦, 熊威 等. 水中痕量重金属激光诱导击穿光谱高灵敏检测[J]. *环境科学与技术*, 2010, **33**(3): 137~140
- Sun Lanxiang, Yu Haibin, Guo Qianjin *et al.*. Development of experimental study on laser-induced breakdown spectroscopy in quantitative analysis of material [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2008, **29**(10): 2235~2240
孙兰香, 于海斌, 郭前进 等. 激光诱导击穿光谱在物质成分定量分析方面的实验研究进展[J]. *仪器仪表学报*, 2008, **29**(10): 2235~2240
- Wu Jianguai, Fu Yuanxia. 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. 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
- Siu L. Lui, Yogesh Godwal. Detection of lead in water using laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, **80** (6): 1995~2000
- Zhang Qian, Xiong Wei, Chen Yuqi *et al.*. Rapid measurement of trace mercury in aqueous solutions with optical-electrical dual pulse LIBS technique[J]. *Petroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(2): 521~524
张谦, 熊威, 陈钰琦 等. 用光电双脉冲 LIBS 技术快速测量水中痕量汞元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, **31**(2): 521~524
- E. C. Ferreira, D. M. B. P. Milori, E. J. Ferreira *et al.*. Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil

- using a portable laser induced breakdown spectroscopy system [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, **63**(10): 1216~1220
- 14 Wang Jiasheng, Qiao Dongpo, Lu Yunzhang *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy in rocks by using intensity normalization method [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 225~230
汪家升, 乔东坡, 陆运章 等. 强度归一化法定量分析岩石激光诱导击穿光谱[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 225~230
- 15 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
- 16 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): 577~581
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): 577~581

栏目编辑: 李文喆