

# 螯合树脂富集辅助激光诱导击穿光谱检测水体中的 Cu 元素和 Mn 元素

郑培超<sup>\*\*</sup>, 李倩雨, 王金梅<sup>\*</sup>, 谭癸宁, 赵怀冬, 刘冉宁

重庆邮电大学光电工程学院, 光电信息感测与传输技术重庆重点实验室, 重庆 400065

**摘要** 提出了将螯合树脂作为一种新型固相基底来富集水溶液中的 Cu 元素和 Mn 元素, 之后进行激光诱导击穿光谱检测的方法。选取 Cu I 324.75 nm 和 Mn II 257.61 nm 作为特征分析谱线, 优化了一系列参数, 包括激光能量、延迟时间、激光聚焦位置、样品溶液流速及溶液 pH 值。在最佳实验参数条件下, 建立了 Cu 元素和 Mn 元素的定标曲线, Cu 元素和 Mn 元素的检出限分别为  $0.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.098 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。采用所提方法采集自然水样进行检测, 计算得出 Cu 和 Mn 的回收率范围分别为  $93.88\% \sim 108.09\%$  和  $91.99\% \sim 103.88\%$ 。该方法检测灵敏度较高, 也可用于自然水体的检测, 在水体重金属检测领域具有广阔的应用前景。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 螯合树脂; 吸附; 检出限

中图分类号 O433.5+4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0811001

## Detection of Copper and Manganese in Water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Based on Chelate Resin

Zheng Peichao<sup>\*\*</sup>, Li Qianyu, Wang Jinmei<sup>\*</sup>, Tan Guining, Zhao Huaidong, Liu Ranning

Chongqing Municipal Level Key Laboratory of Photoelectric Information Sensing and Transmission Technology,

College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China

**Abstract** Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was applied to detect the copper and manganese concentrations in an aqueous solution using chelate resin as the solid-phase support. Cu I 324.75 nm and Mn II 257.61 nm were selected as the analysis lines. The parameters, such as the laser energy, delay time, laser focus position, sample solution flow rate, and pH of the sample solution, were investigated. Further, the calibration curves of Cu and Mn were established under optimal experimental parameters. The detection limits of Cu and Mn were  $0.03$  and  $0.098 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectively. Furthermore, the proposed method was used to obtain the natural water samples, and the recoveries of Cu and Mn were  $93.88\% \sim 108.09\%$  and  $91.99\% \sim 103.88\%$ , respectively. The proposed method demonstrates high detection sensitivity, can be applied to natural water, and is promising for the detection of heavy metals in water environments.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; chelate resin; adsorption; detection limits

**OCIS codes** 300.6210; 300.6365

## 1 引言

随着工农业的不断发展及城市化进程的加快, 大量含有重金属的工业、农业和生活废弃物排入水中, 水体重金属污染的形势愈发严峻。水体中的重金属元素即使质量浓度比较小, 也有可能藻类和

底泥中积累, 被鱼、虾和贝类吸附, 然后通过食物链进入人体, 进而危害人体健康。因此, 检测水体中重金属元素的含量意义重大。

1962年, Brech等<sup>[1]</sup>首次提出激光诱导击穿光谱(LIBS)技术, 该技术通过将一束高能量短脉冲激光束聚焦到待测样品表面来产生高温等离子体, 等

收稿日期: 2019-02-20; 修回日期: 2019-03-31; 录用日期: 2019-04-08

基金项目: 国家自然科学基金(61805030, 61705028)、重庆市留学归国人员创新创业项目(cx2017126, cx2018127)、重庆市基础与前沿技术研究项目(cstc2016jcyjA0389)

\* E-mail: wangjm@cqupt.edu.cn; \*\* E-mail: Zhengpc@cqupt.edu.cn

离子体在演化过程中发射元素的特征光谱,根据特征谱线位置和强度信息,能对待测样品的成分和含量进行分析。LIBS技术具有实时快速、无需复杂的样品预处理和多元素同时检测的优势,在水污染、土壤重金属污染、金属成分测量、艺术品鉴定和材料分析等<sup>[2-5]</sup>领域都具有巨大潜力。同时,LIBS技术不受样品形态的限制,可用于固体、液体、气体及气溶胶样品的检测<sup>[6-12]</sup>。

将LIBS技术直接应用于液体样品检测的过程中,存在液体本身对等离子体的压力、液面波动甚至液体飞溅等问题,导致等离子体的寿命缩短、光谱信号较弱且稳定性低,难以获得准确的分析结果。近年来,许多研究人员为克服上述问题进行了一系列探索,国内外的诸多研究表明:采用元素富集的方法,将分析物从液相转变为固相,可以获得较好的分析性能,该方法已广泛应用于LIBS的研究中。已有许多材料被提出可用于元素富集,如脱水碳<sup>[13]</sup>、蒙脱石<sup>[14]</sup>、氧化锌<sup>[15]</sup>、竹炭<sup>[16]</sup>、滤纸<sup>[17]</sup>、木条<sup>[18]</sup>、多孔电纺超细纤维<sup>[19]</sup>等,将这些材料作为固相基质应用在液体LIBS分析中是可行的,可以取得较好的检测效果。然而,有些固相基质的制备程序比较复杂,导致操作成本和时间成本显著增加,如脱水碳和电纺超细纤维;而蒙脱石、氧化锌、竹炭、滤纸、木条等材料,虽然无需复杂的制备程序,但基质本身含有的杂质元素较多,这些杂质可能会干扰分析物的光谱。

本文将螯合树脂作为一种新的固相基质来富集水体中的Cu元素和Mn元素,然后进行LIBS检测。螯合树脂能从含有金属离子的溶液中以离子键或配位键的形式,有选择地螯合特定的金属离子,形成类似小分子螯合物的稳定结构,因此,螯合树脂与金属离子的结合力很大,可以很好地富集液体中的重金属元素。同时,螯合树脂基质本身的组成元素较为简单,主要为C、H、O等元素,不含有重金属元素,因此,在LIBS分析过程中不会有其他重金属元素的谱线干扰测定。将螯合树脂作为固相基质来富集水体中重金属元素的方法,可以很好地解决LIBS技术直接应用于液体分析时面临的液体溅射、等离子体淬灭等一系列问题,而且基于螯合树脂本身与金属离子的超强结合力,该方法可有望获得较高的检测灵敏度。

## 2 实验部分

### 2.1 实验装置

采用的LIBS实验装置如图1所示。Nd:YAG

激光器(Ultra 100, Quantel, France)的工作波长为1064 nm,脉冲持续时间为5.82 ns,最大输出脉冲能量为100 mJ,重复频率为20 Hz。Nd:YAG激光器输出的激光束经平面反射镜反射后再经焦距为100 mm的平凸石英透镜聚焦到样品表面,样品被激发产生的等离子体的发射光谱信号经收光装置收集后,经由光纤传输至光谱仪(Shamrock SR-750, Andor, UK)进行分光处理(选取光栅的有效测量范围为10 nm,分辨率为0.024 nm),然后再由增强电荷耦合器件(ICCD; DH340T-18U-03, Andor, UK)对收集到的光谱信号进行光电转换。计算机用于实验过程中数据的采集和处理。为了保证测试的均匀性,样品被放置于三维移动平台上,并确保每次采集光谱时激光作用于样品的不同位置。

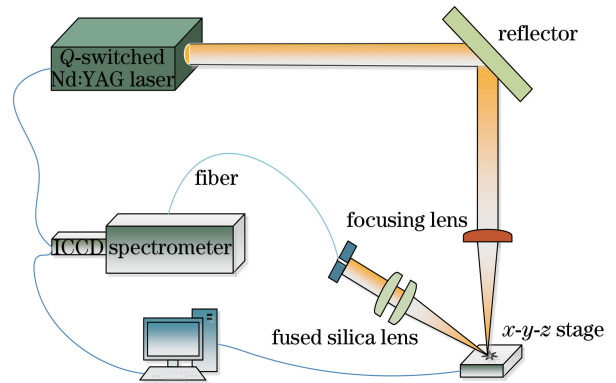


图1 LIBS实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental setup

### 2.2 样品制备

实验中所用的螯合树脂购买于上海谊程化工有限公司,型号为Lewatit TP 207。该树脂是一种带有亚氨基二乙酸官能团的螯合树脂,在吸附金属离子时,亚氨基二乙酸官能团与金属离子发生配位反应形成络合物,该类型官能团与不同种金属离子结合的能力不同。实验以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 化合物(化学分析纯)为溶质,加入去离子水配制成质量浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液,然后逐步稀释以获得不同质量浓度的含Cu、Mn的标准溶液。为了提高螯合树脂对Cu元素及Mn元素的吸附效率,加入适量硝酸溶液对标准溶液进行酸化处理。

待测样品制备的详细过程如图2所示。该过程主要包含以下步骤:首先,将已知质量浓度的含Cu或Mn的标准溶液倒入烧杯中,并称取适量的螯合树脂放入玻璃管中;样品溶液在蠕动泵的带动下以一定的流速流入装有螯合树脂的玻璃管。在此过程

中,样品溶液与螯合树脂充分接触,使得样品溶液中的金属离子富集并吸附于螯合树脂中,流过螯合树脂的废液排放到位于玻璃管下方的烧杯中。其次,待所有标准溶液流过玻璃管后,从玻璃管中取出螯合树脂,并将其移至表面皿中,然后放入烘干箱中进

行干燥处理。最后,将干燥后的螯合树脂研磨成均匀的粉末,并将粉末压成片状,即可获得所需的测试样品。空白样品的制备方法也如上所述,只是在相同条件下使用去离子水代替含有金属离子的水溶液。

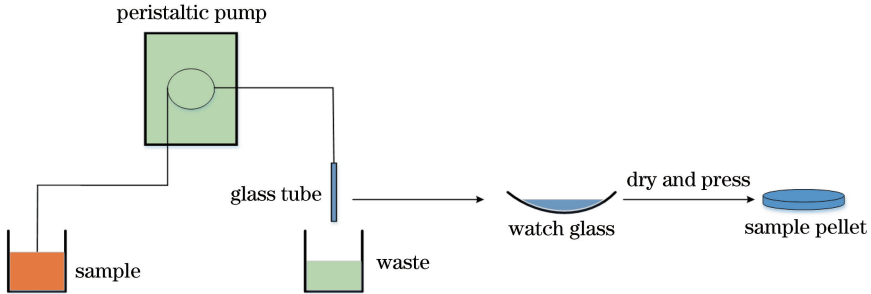


图 2 样品制备过程示意图

Fig. 2 Diagram of sample preparation

### 3 结果与讨论

螯合树脂富集 Cu、Mn 元素前后的光谱如图 3 所示。采用 0.9 g 螯合树脂分别对质量浓度为

$5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的含 Cu 水溶液 (pH 值为 3)、含 Mn 水溶液 (pH 值为 3.5) 进行富集 (待测溶液体积均为 60 mL, 液体样品流速为  $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 然后按图 2 所示流程进行一系列处理即可得到 Cu、Mn 待检样品。

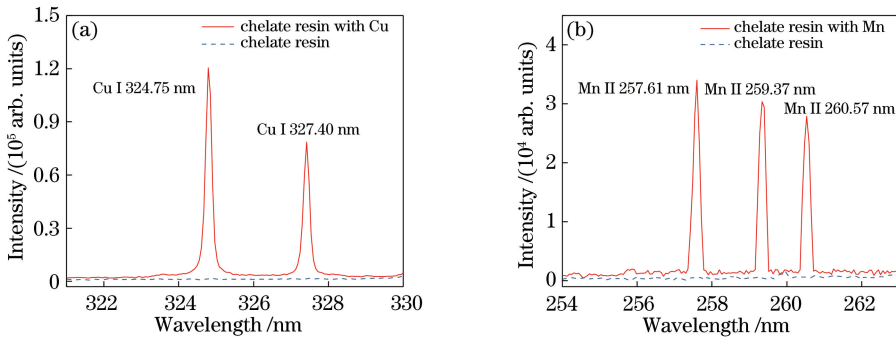


图 3 螯合树脂富集 Cu、Mn 元素前后的光谱。(a)螯合树脂富集 Cu 元素前后的光谱;(b)螯合树脂富集 Mn 元素前后的光谱  
Fig. 3 Spectra of chelate resin with and without Cu and Mn. (a) Spectra of chelate resin with and without Cu;  
(b) spectra of chelate resin with and without Mn

根据美国标准与技术研究院(NIST)原子光谱数据库提供的数据可知,出现在 257.61, 259.37, 269.57 nm 处的谱线为 Mn 元素的特征谱线,出现在 324.75, 327.40 nm 处的两条谱线为 Cu 元素的特征谱线。由图 3 可以看出:Cu 元素和 Mn 元素对应的特征谱线的发射强度均较大,且几乎不受螯合树脂基质的干扰。由于 Cu I 324.75 nm 和 Mn II 257.61 nm 具有相较于其他特征谱线较高的发射强度,因此,后续实验选取 Cu I 324.75 nm 和 Mn II 257.61 nm 作为分析谱线。另外,对比图 3(a)与图 3(b)不难看出:利用相同质量的螯合树脂吸附相同体积的含 Cu 标准溶液或含 Mn 标准溶液,所得 Cu 元素发射谱线的强度远高于 Mn 元素发射谱线的强度。造成该现象的主要原因是实验中所选用的

Lewatit TP 207 型螯合树脂中所含亚氨基二乙酸官能团与 Cu 离子的结合能力要大于其与 Mn 离子的结合能力,即该型号螯合树脂对 Cu 元素的富集能力更强。

在对实验参数进行后续优化时,实验中所用 Cu、Mn 待测样品均为采用 0.9 g 螯合树脂分别对质量浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的含 Cu 水溶液和含 Mn 水溶液进行富集(待测溶液体积均为 60 mL)后,按图 2 所示流程进行一系列处理后得到的。在整个实验过程中,根据经验将门宽均选取为  $3 \mu\text{s}$ 。

#### 3.1 激光能量优化

激光能量是一项非常重要的参数,会直接影响等离子体的形成和辐射。激光诱导等离子体的发射光谱在很大程度上会受到激光脉冲能量的影响,因

此,通过选择适当的激光能量可以进一步提高 LIBS 检测的灵敏度。实验时,根据经验选取延迟时间为  $3 \mu\text{s}$ ,激光聚焦位置为样品表面下方  $0.6 \text{ mm}$  处,液体样品的流速为  $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,样品溶液 pH 值为

$5.5$ ,以  $5 \text{ mJ}$  为步长调整激光脉冲能量,得到激光脉冲能量对谱线发射强度和信背比(SBR)的影响,如图 4 所示。通过比较分析谱线的强度和 SBR 的变化趋势,可以确定最佳的激光脉冲能量。

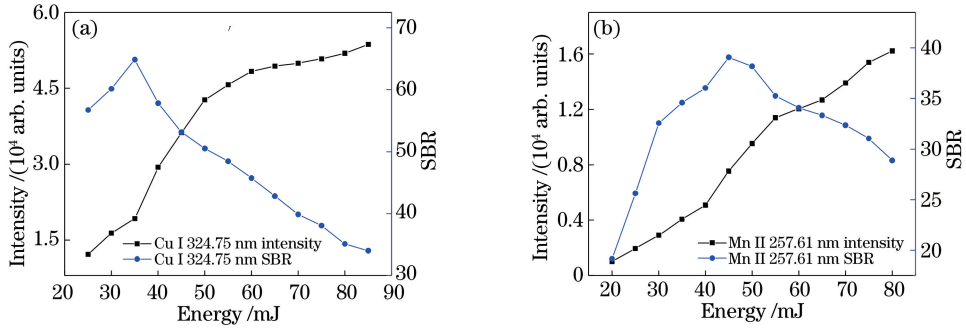


图 4 特征谱线强度及 SBR 随激光能量的变化。(a) Cu 特征谱线强度及 SBR 随激光能量的变化;  
(b) Mn 特征谱线强度及 SBR 随激光能量的变化

Fig. 4 Characteristic line intensity and SBR versus laser energy. (a) Characteristic line intensity and SBR of Cu versus laser energy; (b) characteristic line intensity and SBR of Mn versus laser energy

从图 4 可以看出:随着激光能量增加,样品被烧蚀得更加完全,特征谱线的强度逐渐增大;在激光能量增大的初期,特征谱线和背景信号的强度均随着激光能量的增大而增强,此阶段只有少量样品被激发,背景信号变化比较缓慢,因而 SBR 随着激光能量的增大而逐渐增加;随着激光能量进一步增大,样品被激发得较为完全,背景信号开始大幅增强,而特征谱线强度的增速较缓,而且此阶段被烧蚀的样品量较大,激光与样品作用产生的粉末溅射在聚焦透镜表面会影响光谱的稳定性,因而 SBR 随着激光能量的增大而逐渐减小。Cu 元素和 Mn 元素具有不同的元素特性,Cu 元素比较容易被激发,因而相较于 Mn 元素可以在较低的能量下受到较完全的激发,SBR 在较低能量处到达峰值。总体来看,随着激光能量增加,Cu 元素和 Mn 元素的特征谱线强度逐渐增大,SBR 先是

增大到峰值,之后又逐渐减小。综合考虑信号强度和 SBR 这两个因素,选择图 4 中的交叉点处作为最佳能量,即选取  $45 \text{ mJ}$  为 Cu 待检样品的最佳激光能量, $60 \text{ mJ}$  为 Mn 待检样品的最佳激光能量。

### 3.2 延迟时间优化

延迟时间也是 LIBS 中的重要参数之一,在等离子体形成、辐射的动态过程中,特征谱线的光谱强度和背景噪声均随时间的变化而发生变化。选取适当的延迟时间可以在保证光谱强度的同时避免过多的干扰。Cu 元素和 Mn 元素待检样品对应的激光能量分别设定为  $45 \text{ mJ}$  和  $60 \text{ mJ}$ ,根据经验选取激光聚焦位置为样品表面下方  $0.6 \text{ mm}$  处,液体样品的流速为  $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,样品溶液 pH 值为  $5.5$ ,将延迟时间从  $0.5 \mu\text{s}$  逐步增大至  $7 \mu\text{s}$ 。特征谱线强度和 SBR 随延迟时间的变化如图 5 所示。

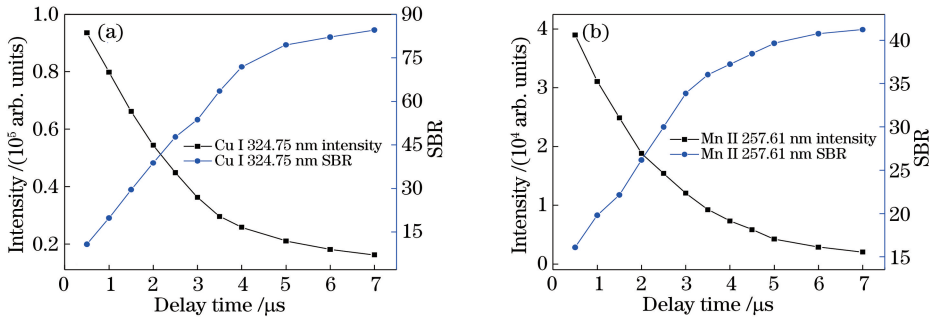


图 5 特征谱线强度及 SBR 随延迟时间的变化。(a) Cu 特征谱线强度及 SBR 随延迟时间的变化;  
(b) Mn 特征谱线强度及 SBR 随延迟时间的变化

Fig. 5 Characteristic line intensity and SBR versus delay time. (a) Characteristic line intensity and SBR of Cu versus delay time; (b) characteristic line intensity and SBR of Mn versus delay time

在等离子体形成初期,特征谱线强度和连续背景辐射都很强,但随着时间的推移,谱线强度和背景辐射都迅速降低,且背景辐射衰减的速度比谱线强度衰减的速度更快,因此,在此阶段,光谱信号强度会随着延迟时间的延长而降低,而 SBR 则会相应增大。由此可以看出:当延迟时间为  $0.5\sim 7\ \mu\text{s}$  时,随着延迟时间延长,特征谱线的强度先是迅速衰减,而后衰减速度放缓;而 SBR 则是先迅速增大,而后增速放缓。综合分析两条谱线的强度和 SBR,选取图 5 中距离交点处最近的取值,作为最佳的延迟时间,即最佳延迟时间为  $2\ \mu\text{s}$ 。

### 3.3 激光聚焦位置优化

激光脉冲经透镜聚焦后入射到样品表面,并在其

表面形成等离子体。若聚焦点位于样品表面的上方,激光束首先聚焦在空气中,形成空气等离子体,阻碍激光能量的后续传输,导致激光能量密度降低,进而降低光谱强度<sup>[20]</sup>。随着激光聚焦位置向下移动,慢慢靠近样品表面,甚至位于样品表面以下,在空气中损耗的激光能量就会减少,用于样品激发的激光能量则会相应增大。固定 Cu 元素和 Mn 元素待检样品对应的激光能量分别为  $45\ \text{mJ}$  和  $60\ \text{mJ}$ ,延迟时间设定为  $2\ \mu\text{s}$ ,根据经验选取液体样品流速为  $4\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,样品溶液 pH 值为 5.5,以  $0.3\ \text{mm}$  为步长调节激光聚焦位置从  $-1.2\ \text{mm}$ (聚焦位置位于样品表面上方)变化到  $1.8\ \text{mm}$ (聚焦位置位于样品表面下方),特征谱线强度随激光聚焦位置的变化如图 6 所示。

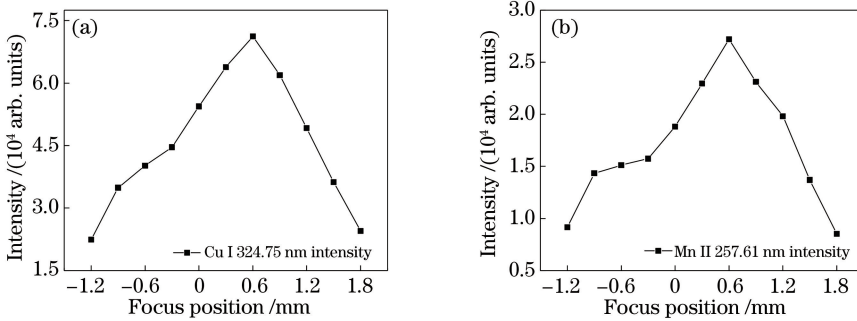


图 6 特征谱线强度随激光聚焦位置的变化。(a) Cu 特征谱线强度随激光聚焦位置的变化;  
(b) Mn 特征谱线强度随激光聚焦位置的变化

Fig. 6 Characteristic line intensity versus laser focus position. (a) Characteristic line intensity of Cu versus laser focus position; (b) characteristic line intensity of Mn versus laser focus position

从图 6 可以看出:当激光聚焦点位于样品表面上方时,大部分激光能量用于击穿空气,只有少量样品被激发,所以此时特征谱线的强度较弱;随着焦点位置靠近样品表面,用于激发样品的激光能量增大,样品被激发得更完全,特征谱线的强度随之增大;当激光聚焦位置处于样品表面下方并不断向下移动时,激光作用于样品表面产生的烧蚀坑不断增大,但同时样品烧蚀产生的向外溅射的尘雾也会增多,过多的溅射尘雾会影响等离子体的质量。因此,随着激光聚焦位置不断向下移动,特征谱线强度会先增大后减小,特征谱线强度在激光聚焦位置位于样品表面下方  $0.6\ \text{mm}$  处取得最大值。因此,在后续的实验,选取激光聚焦位置为样品表面下方  $0.6\ \text{mm}$  处。

### 3.4 流速优化

样品溶液通过蠕动泵管流入盛有螯合树脂的玻璃管中,流速由蠕动泵控制。通过调节样品溶液的流速可以直接改变相同体积待测液体与螯合树脂的

接触时间,进而可能影响螯合树脂对待测液体中重金属元素的吸附量,该参数可以对元素富集的效果产生直接影响,因此,对其进行优化是十分有必要的。固定 Cu 元素和 Mn 元素待检样品对应的激光能量分别为  $45\ \text{mJ}$  和  $60\ \text{mJ}$ ,延迟时间设定为  $2\ \mu\text{s}$ ,固定激光聚焦位置为样品表面下方  $0.6\ \text{mm}$  处,根据经验设定样品溶液 pH 值为 5.5,以  $1\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  为步长调节液体样品的流速,流速对 Cu 和 Mn 特征光谱强度的影响如图 7 所示。

当样品溶液的流速较低时,相同体积的待测样品溶液与玻璃管中螯合树脂的接触时间较长,待测液体中的重金属元素得到了更充分、完全的吸附,因此,特征谱线强度较高,如图 7 所示。随着样品溶液流速增大,相同体积的样品溶液与螯合树脂的接触时间缩短,螯合树脂对溶液中重金属离子的吸附量也随之降低,特征光谱强度减小。总体来看,样品溶液流速越低,溶液中重金属元素对应的光谱强度越高,相同体积的待测溶液在玻璃管内停留的时间越

长,即特征谱线强度的增加是以耗费更多的样品制备时间为代价的。因此,需要在得到较为满意的光

谱强度的同时尽可能节省样品的制备时间,故选择  $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  作为最佳流速。

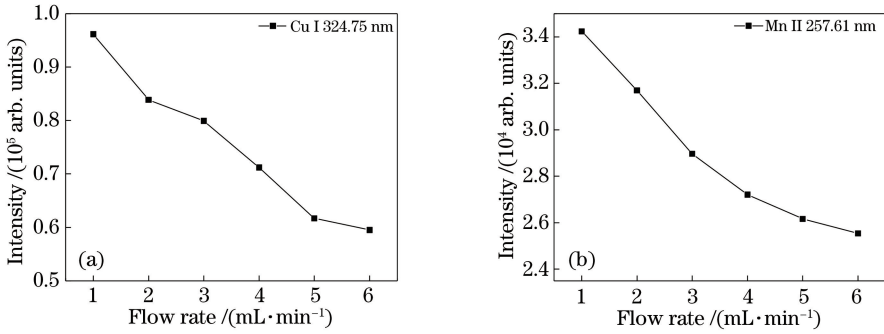


图 7 样品溶液的流速对特征光谱强度的影响。(a)样品溶液的流速对 Cu 特征光谱强度的影响;  
(b)样品溶液的流速对 Mn 特征光谱强度的影响

Fig. 7 Effect of flow rate of sample solution on spectral intensity. (a) Effect of flow rate of sample solution on characteristic spectral intensity of Cu; (b) effect of flow rate of sample solution on characteristic spectral intensity of Mn

### 3.5 溶液 pH 值优化

pH 值是螯合树脂吸附行为的重要影响参数之一,它会影响到树脂官能团的质子化或去质子化,从而影响螯合树脂对重金属元素的吸附能力<sup>[21]</sup>。为了研究溶液 pH 值对螯合树脂富集效果的影响,向待测溶液中加入硝酸,以调节溶液的 pH 值。Cu 元

素和 Mn 元素待检样品对应的激光能量分别设定为 45 mJ 和 60 mJ,延迟时间设定为  $2 \mu\text{s}$ ,固定激光聚焦位置为样品表面下方 0.6 mm 处,液体样品流速为  $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,以 0.5 为步长调节样品溶液的 pH 值,得到溶液 pH 值对 Cu 和 Mn 谱线强度的影响,如图 8 所示。

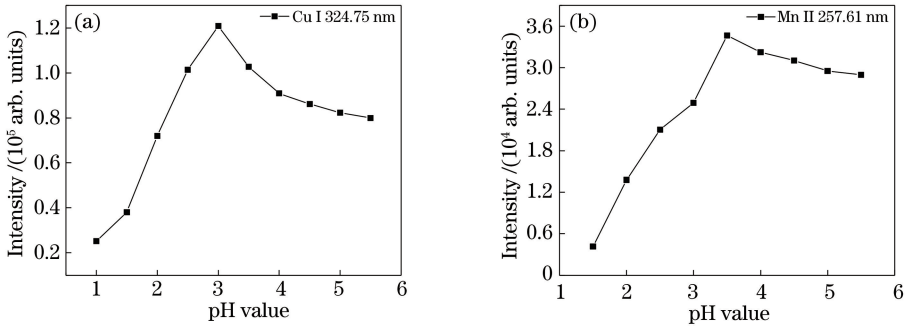


图 8 样品溶液 pH 值对特征光谱强度的影响。(a)样品溶液 pH 值对 Cu 特征光谱强度的影响;  
(b)样品溶液 pH 值对 Mn 特征光谱强度的影响

Fig. 8 Effect of pH value of sample solution on characteristic spectral intensity. (a) Effect of pH value of sample solution on characteristic spectral intensity of Cu; (b) effect of pH value of sample solution on characteristic spectral intensity of Mn

由图 8 可知:当 pH 值较小时,由于溶液中大量的  $\text{H}^+$  与重金属离子竞争树脂的结合位点,在此阶段,溶液中  $\text{H}^+$  的浓度越大,重金属离子与树脂官能基团形成的配位键的稳定性就越差<sup>[22]</sup>,即 pH 值越大,树脂对重金属离子的吸附能力越强;然而,随着 pH 值的进一步增大,溶液中微量的  $\text{OH}^-$  开始与重金属离子结合,重金属离子在水中逐步发生水解反应,树脂对重金属离子的吸附量开始下降<sup>[23]</sup>,即树脂对重金属离子的吸附性能减弱。因此,随着 pH 值增加,Cu 和 Mn 的谱线强度均先增大后减小,Cu 的谱线强度在待测溶液 pH 值为 3 时达到峰值,而

Mn 的谱线强度在待测溶液 pH 值为 3.5 时达到峰值。因此,为了尽可能取得较大的谱线强度,选取 pH 3.0 和 pH 3.5 分别为 Cu 和 Mn 的最佳富集酸度。

### 3.6 定标曲线及回收率

通过上述对各实验参数的优化,得到了一系列最佳参数取值。在最佳参数取值下,利用螯合树脂对不同质量浓度含 Cu 或 Mn 的标准溶液进行 LIBS 检测,所得数据用于建立定标曲线。Cu 和 Mn 元素的定标曲线如图 9 所示。图 9 中的横坐标为待测溶液的质量浓度,纵坐标为特征谱线强度, $R^2$  为定标

曲线的线性相关系数,可以看出:特征谱线强度和质  
量浓度具有良好的线性关系,Cu 元素的线性相关系  
数达到了 0.993,Mn 元素的线性相关系数达到了

0.991,均大于 0.99。这表明螯合树脂作为富集基底  
应用于 LIBS 液体样品分析时具有良好的校准曲线  
线性。

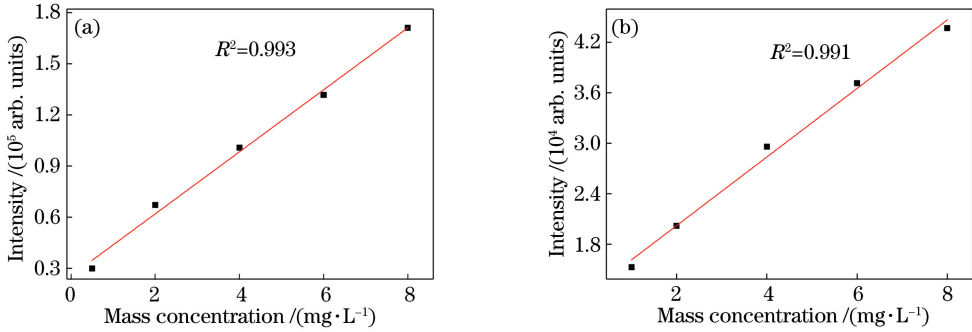


图 9 定标曲线。(a) Cu 元素的定标曲线;(b) Mn 元素的定标曲线

Fig. 9 Calibration curves. (a) Calibration curve of Cu; (b) calibration curve of Mn

根据 IUPAC 的定义,检出限( $L_{OD}$ )的计算公式  
为<sup>[18]</sup>

$$L_{OD} = 3\delta_B / S, \quad (1)$$

式中: $\delta_B$  为背景信号的标准偏差,可根据空白样品  
的 LIBS 光谱数据求得; $S$  为校准曲线的斜率,具体  
数据列于表 1 中。表 2 列出了部分文献对液体中的  
Cu 或 Mn 进行 LIBS 检测所得到的检出限,可以看

出:采用所提方法检测水体中的 Cu 和 Mn,可以获  
得较低的检出限,且检测灵敏度较高。

表 1 Cu 元素及 Mn 元素的检出限

Table 1 Detection limits of Cu and Mn

Element	Slope / ( $L \cdot mg^{-1}$ )	$\delta_B$	$L_{OD} / (mg \cdot L^{-1})$
Cu	18198.30	184.81	0.03
Mn	4076.97	133.78	0.098

表 2 检出限的对比

Table 2 Comparison of detection limits

Element	Ref.	$L_{OD} / (mg \cdot L^{-1})$	Approach
Cu	13	0.77	Dehydrated carbon substrate
	17	0.29	Paper substrate
	8	0.054	Single drop microextraction
	This work	0.03	Chelate resin substrate
Mn	17	0.13	Paper substrate
	8	0.301	Single drop microextraction
	18	0.62	Wood substrate
	This work	0.098	Chelate resin substrate

在建立图 9 中的定标曲线时,使用的样品溶液  
为实验室配制的标准溶液,它是由  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  和  
 $MnSO_4 \cdot H_2O$  溶解在去离子水中配制成。而自然水  
体的水质参数并不同于去离子水,当待测溶液为自  
然水体溶液时,自然水体中所含的杂质、离子等可能  
会影响螯合树脂对金属元素的富集,进而影响待测  
元素特征谱线的强度,导致产生测量误差。

为了验证实验所得定标曲线在自然水体条件  
下的可行性,取天然水样(取自重庆邮电大学后山凉  
风垭山泉)进行回收率研究。待测液体样品由标准溶  
液与山泉水以 1:10 的体积比混合而成,加入适量硝

酸调节溶液的 pH 值(含 Cu 元素待测液体样品的  
pH 值被调至 3.0,含 Mn 元素的待测液体样品的  
pH 值被调至 3.5),配制得到一系列不同质量浓度  
的待测样品溶液。实验得出的数据如表 3 所示。  
表 3 中的添加质量浓度表示天然水样中加入标准溶  
液后的实际质量浓度,而测得的质量浓度则是通过  
LIBS 检测后基于图 9 所示的校准曲线求出的。不  
同质量浓度下 Cu 元素的回收率范围为 93.88%~  
108.09%,Mn 元素的回收率范围为 91.99%~  
103.88%,这表明使用该方法建立的定标曲线准确  
度较高,同时适用于天然水样的检测。

表 3 Cu 和 Mn 的质量浓度及回收率

Table 3 Mass concentrations and recoveries of Cu and Mn

Element	Added / (mg·L <sup>-1</sup> )	Found / (mg·L <sup>-1</sup> )	Recovery /%
Cu	0.00	—	—
	3.00	3.06	101.93
	5.00	4.79	95.82
	7.00	7.57	108.09
	9.00	8.45	93.88
Mn	0.00	—	—
	3.00	2.76	91.99
	5.00	4.81	96.13
	7.00	6.46	92.28
	9.00	9.35	103.88

## 4 结 论

利用螯合树脂作为吸附基底富集水体中的 Cu 元素和 Mn 元素,将 LIBS 检测样品由液相转化为固相,很好地解决了 LIBS 技术直接应用于液体分析时面临的液体溅射和等离子体淬灭等问题。该方法操作比较简单,不会耗费过多的样品制备时间,而且螯合树脂是一种比较容易获得的材料,成本较低。同时,螯合树脂的组成元素比较简单,基质本身不会对测量结果产生干扰。通过实验研究了一系列参数(激光能量、延迟时间、激光聚焦位置、样品溶液流速及溶液 pH 值)对 Cu 和 Mn 元素光谱信号强度的影响。在最佳参数下,Cu 和 Mn 的检出限分别达到了 0.03 mg·L<sup>-1</sup> 和 0.098 mg·L<sup>-1</sup>,检测灵敏度较高。另外,采集自然水样进行检测,计算得出 Cu 和 Mn 的回收率范围分别为 93.88% ~ 108.09% 和 91.99% ~ 103.88%,证明了所提方法同样适用于自然水样的检测。

## 参 考 文 献

[1] Brech F, Cross L. Optical microemission stimulated by a ruby laser[J]. Applied Spectroscopy, 1962, 16: 59-64.

[2] Martelli M R, Brygo F, Sadoudi A, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics: a novel potential method to analyze wheat grains [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(12): 7126-7134.

[3] Zivkovic S, Savovic J, Trtica M, et al. Elemental analysis of aluminum alloys by laser induced breakdown spectroscopy based on TEA CO<sub>2</sub> laser[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 700: 175-184.

[4] Chen X L, Dong F Z, Tao G Q, et al. Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(12): 1215001.  
陈兴龙,董凤忠,陶国强,等.激光诱导击穿光谱在地质录井岩性快速识别中的应用[J].中国激光,2013,40(12):1215001.

[5] Labutin T A, Popov A M, Zaytsev S M, et al. Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 99: 94-100.

[6] Xiu J S, Liu S M, Wang K K, et al. Analytical investigation of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin films using laser induced breakdown spectroscopy technology [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(12): 1211002.  
修俊山,刘世明,王琨琨,等.基于激光诱导击穿光谱技术的铜铟镓硒纳米薄膜的分析探测研究[J].中国激光,2018,45(12):1211002.

[7] Sheng P P, Zhong S L, Sun X. Microhole sprayer assisted laser induced breakdown spectroscopy for online analysis of trace metal elements dissolved in water[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(7): 0711002.  
生鹏鹏,钟石磊,孙欣.微孔喷射辅助水溶液样品激光诱导击穿光谱在线分析方法研究[J].中国激光,2018,45(7):0711002.

[8] Aguirre M A, Nikolova H, Hidalgo M, et al. Hyphenation of single-drop microextraction with laser-induced breakdown spectrometry for trace analysis in liquid samples: a viability study [J]. Analytical Methods, 2015, 7(3): 877-883.

[9] Guo Y M, Deng L M, Yang X Y, et al. Wavelet-based interference correction for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(12): 2401-2406.

[10] Yang W B, Li B C, Han Y L, et al. Quantitative analysis of trace oxygen concentration in argon and nitrogen based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(10): 1011001.  
杨文斌,李斌成,韩艳玲,等.激光诱导击穿光谱技术定量分析氩气和氮气中的痕量氧含量[J].中国激光,2017,44(10):1011001.

[11] Zhu Z H, Li J M, Guo Y M, et al. Accuracy improvement of boron by molecular emission with a genetic algorithm and partial least squares regression model in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(2): 205-209.



- [12] Wang J M, Yan H Y, Zheng P C, *et al.* Quantitative detection of nutrient elements in soil based on laser induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(11): 1111002. 王金梅, 颜海英, 郑培超, 等. 基于激光诱导击穿光谱定量检测土壤中营养元素的研究 [J]. 中国激光, 2017, 44(11): 1111002.
- [13] Niu G H, Shi Q, Xu M J, *et al.* Dehydrated carbon coupled with laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for the determination of heavy metals in solutions [J]. Applied Spectroscopy, 2015, 69(10): 1190-1198.
- [14] Wu Q F, Shi J, Huang D, *et al.* Measurement of tracing chromium in water by laser-induced breakdown spectroscopy using montmorillonite substrates [J]. Laser Journal, 2017, 38(4): 21-24. 吴青峰, 石俊, 黄达, 等. 利用蒙脱石富集实现水中痕量铬的 LIBS 测量 [J]. 激光杂志, 2017, 38(4): 21-24.
- [15] Wei J, Zhang T L, Dong J, *et al.* Quantitative determination of Cr in ink by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) using ZnO as adsorbent [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2015, 31(6): 909-913.
- [16] Zhu D H, Chen J P, Lu J, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of trace metals in aqueous solution using bamboo charcoal as a solid-phase extraction adsorbent [J]. Analytical Methods, 2012, 4(3): 819-823.
- [17] Xiu J S, Zhong S L, Hou H M, *et al.* Quantitative determination of manganese in aqueous solutions and seawater by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) using paper substrates [J]. Applied Spectroscopy, 2014, 68(9): 1039-1045.
- [18] Sawaf S, Tawfik W. Analysis of heavy elements in water with high sensitivity using laser induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2014, 8(5/6): 414-417.
- [19] Lin Q Y, Wei Z M, Xu M J, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for solution sample analysis using porous electrospun ultrafine fibers as a solid-phase support [J]. RSC Advances, 2014, 4(28): 14392-14399.
- [20] Lu M K, Zhao S R, Guan K W, *et al.* The effect of laser focus position on laser induced plasma characteristics [J]. Advanced Materials Research, 2014, 1035: 508-513.
- [21] Assefi M, Maroufi S, Nekouei R K, *et al.* Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 180: 814-822.
- [22] Shang T, Zhang G H, Dong W X. Preparation of PSDC chelating resin and absorption properties for heavy metal ions in wastewater [J]. New Chemical Materials, 2012, 40(6): 91-93. 尚婷, 张光华, 董惟昕. PSDC 螯合树脂的合成及其对重金属离子的吸附性能研究 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(6): 91-93.
- [23] Dong J B, Wu J B, Yang J, *et al.* Preparation of high-capacity IDA chelating resin and its adsorption properties [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(3): 714-719. 董佳斌, 吴建波, 杨静, 等. 高容量亚胺基二乙酸型螯合树脂的制备及吸附性能 [J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(3): 714-719.