

应用 LIBS 技术定量检测湖水样品中的铜

李敏^{1,2} 朱心勇² 徐媛² 彭秋梅² 刘木华² 姚明印^{2*}(¹萍乡市高级技工学校, 江西 萍乡 337055
²江西农业大学生物光电及应用重点实验室, 江西 南昌 330045)

摘要 为了对湖水中的铜元素含量进行定性分析及定量检测,实验采用了激光诱导击穿光谱(LIBS)技术,进行了理论分析和实验验证。以 120 mJ 激光能量值,1.28 μ s 延时间和 1 Hz 重复频率,测定了 Cu 元素浓度在 2~75 mg/L 区域内变化时 324.75 nm 谱线的强度值。对 Cu 元素的特征谱线进行了定性分析;建立了 Cu 元素浓度与谱线强度的定标曲线,该定标曲线线性拟合相关度 $R^2=0.99$;通过检测限公式得到铜元素的检测限为 7.37 mg/L。采用该定标曲线对湖水中的 Cu 元素含量进行了定量检测,得到湖水中 Cu 元素浓度为 10 mg/L。实验表明,采用 LIBS 方法可对水溶液中重金属元素铜进行快速检测。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;水溶液;Cu 元素;检测限;定量检测

中图分类号 S632.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.013001

Quantitative Determination of Cu in Lake Water by
Laser Induced Breakdown SpectroscopyLi Min^{1,2} Zhu Xinyong² Xu Yuan² Peng Qiumei² Liu Muhua² Yao Mingyin²

(¹Pingxiang Senior Vocational School, Pingxiang, Jiangxi 337055, China
²Optics-Electrics Application of Biomaterials Laboratory, Jiangxi Agricultural University,
Nanchang, Jiangxi 330045, China)

Abstract Qualitative analysis and quantitative detection on the content of copper in the lake are implemented by laser induced breakdown spectroscopy. In the experiment, the spectral intensity value of Cu at 324.75 nm is measured in the concentration of 2~75 mg/L with laser energy of 120 mJ, delay time of 1.28 μ s and repetition frequency of 1 Hz. Qualitative analysis is carried out on the characteristic spectral line of Cu, and the calibration curve of Cu about the concentration and spectral intensity, with the correlation coefficient $R^2=0.99$, is obtained. The detection limit of Cu is 7.37 mg/L through the detection limit formula. In the end, the content of Cu in the lake is detected using the calibration curve and the result is 10 mg/L. The experiment proves that the heavy mental of Cu in water solution can be quickly detected by LIBS.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; solution; copper element; detection limit; quantitative determination

OCIS codes 300.6365; 300.6710; 350.5400

1 引言

铜是维持人体健康不可缺少的微量营养元素,对血液、中枢神经系统、免疫系统等的发育和功能有着重要的影响。尽管铜是重要的必需微量元素,但如果铜元素超标,会引起人体不适等中毒反应。当铜超过人体需要量的 100~150 倍时,可引起坏死性肝炎和溶血性贫血。

目前检测重金属元素的方法主要有原子光谱法和化学分析方法。其中,原子光谱法^[1,2]准确且能实现

收稿日期: 2012-08-14; **收到修改稿日期**: 2012-10-10; **网络出版日期**: 2012-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(30972052)、新世纪优秀人才支持计划(090168)和江西省科技厅科技支撑计划(2010BSB08091)资助课题。

作者简介: 李敏(1968—),女,高级讲师,主要从事激光光谱学方面的研究。E-mail: 513615927@qq.com

* **通信联系人**。E-mail: mingyin800@126.com

多元素同时测定,但是仪器昂贵,操作复杂,需要较长的时间;而化学分析法预处理程序复杂,灵敏度不是特别高。因此,急需一种新的能够快速、精确检测重金属元素的方法。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种通过测量激光烧蚀样品产生的等离子体发射光谱,对其进行定性定量分析,从而检测样品物质组成成分的光谱技术^[3,4]。它能实现快速、在线及远程检测,样品准备过程简单,而且对样品破坏性小,目前已被广泛应用于土壤^[5]、禽肉^[6]、水环境^[7]、钢铁^[8]、水果^[9]等各种检测领域。

Beldjilali 等^[10]采用 LIBS 技术对土豆中的微量铜元素进行了估算。石焕等^[11]应用 LIBS 技术检测了污水溶液中的砷元素。常亮等^[12]对溶液中铁、镉、铅等金属元素的 LIBS 进行了研究。傅院霞等^[13]对 CuSO_4 水溶液中 Cu 元素的 LIBS 进行了分析,测定了 Cu 元素浓度在 31.25~1000.00 mg/L 区域内变化时 324.75 nm 谱线的强度,由定标曲线拟合结果得到铜元素的检测限为 23 mg/L。

本文以检测某大学湖水的水质情况为目的,选取 Cu 作为研究对象,对湖水溶液中 Cu 元素的 LIBS 信号进行了研究,建立了 Cu 元素浓度与谱线强度的定标曲线,采用该定标曲线对湖水中铜元素含量进行了定量检测。

2 实验装置及方法

实验装置如图 1 所示,包括水循环系统、Nd:YAG 激光器、八通道光谱仪、增强型电荷耦合器件 (ICCD)、DG535 脉冲延时器、焦距为 10 cm 的聚焦透镜、反射镜、凸透镜、旋转平台、光纤和计算机等。激光光源为北京 Beamtech 公司的 Nimma-200 型脉冲激光器,可提供三类工作波长:1064 nm、532 nm 和 355 nm,实验采用 1064 nm 作为工作波长。光谱仪为荷兰 Avantes 公司生产的快触发型八通道光纤光谱仪,型号为 AvaSpec-2048FT-8RM,光谱覆盖范围为 200~1050 nm。光谱仪内部集成了一个具有 2048 pixel 的 ICCD 探测器。采用 DG535 脉冲延时器进行延时,延时时间为 1.28 μs 。

实验样品取自某大学内的人工湖,目前主要用来养殖鱼类。取湖水 500 mL,将其保存在密闭容器中,以备实验使用。实验时将湖水作为母液,加入固体硫酸铜,按一定比例分别配制成浓度为 1、2、3、4、5、50、75 mg/L 的 CuSO_4 水溶液。

本实验采用液体表面击穿方式采集光谱,为了降低液体表面的溅射、波动以及聚焦透镜对 LIBS 信号的重复性产生的影响,实验将待测水溶液盛放在内径约为 45 mm、高度约为 22 mm 的铝盒内,确保各待测液体液面高度一致。由于增大透镜到液体表面的距离可有效减轻甚至避免表面液体溅射到聚焦透镜上,因此本实验采用焦距为 10 cm 的聚焦透镜。实验采用 1 Hz 作为重复频率以减弱激光击打液体表面时因速度过快而导致的液面激波。其他实验条件包括激光能量值为 120 mJ,累计次数 20 次。

3 结果与分析

3.1 含铜湖水的光谱图

通过实验可以得到含 Cu 湖水的光谱图,如图 2 所示为波长范围在 323~326 nm 处的 LIBS。从图中可以观察到,324.75 nm 处有明显的峰值且附近没有其他谱线的干扰。根据原子光谱标准与技术数据库^[14]可定性分析出 324.75 nm 为铜元素的特征谱线。实验研究了铜在 324.75 nm 谱线处的 LIBS。

3.2 定标曲线

实验配置了 7 种铜元素浓度不同的溶液样品,分别为 1、2、3、4、5、50、75 mg/L。实验对这 7 种浓度的溶液样品各测量了 10 次,得到每种样品 Cu 元素 LIBS 的信号强度平均值。图 3 为溶液中铜元素的浓度与谱线强度的关系图。表 1 为 Cu 元素在不同浓度下所对应的特征谱线强度值。

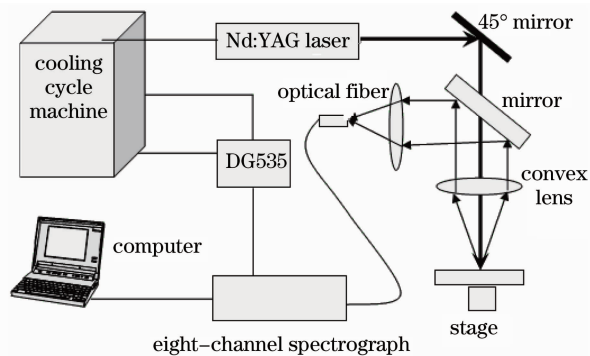


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental setup

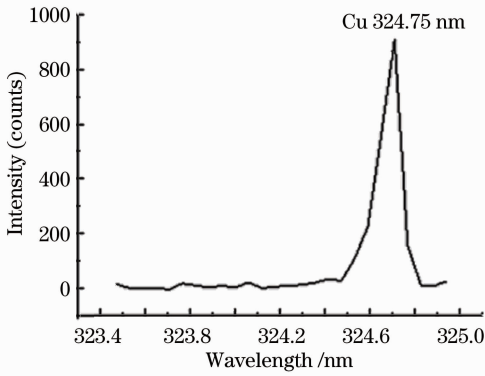


图2 Cu元素在323~325 nm区域内的LIBS

Fig. 2 LIBS spectra of Cu in the region of 323~325 nm

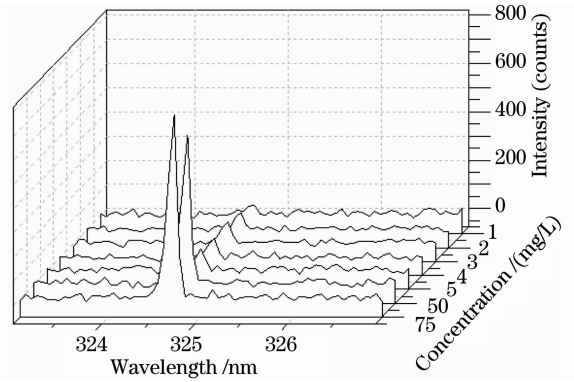


图3 溶液中铜元素的浓度与谱线强度的关系图

Fig. 3 Relation between the spectral intensity and the concentration of copper element in the solution

表1 Cu元素在不同浓度下所对应的特征谱线强度值

Table1 Spectral intensities of Cu at 324.75 nm with different concentrations

Concentration/(mg/L)	1	2	3	4	5	50	75
Intensity (counts)	44.09	56.57	74.66	109.37	92.03	620.05	760.03

由上述结果得出溶液中Cu元素324.75 nm谱线的定标曲线,以横坐标为浓度,纵坐标为谱线强度,采用Origin软件进行拟合,得到溶液中Cu元素324.75 nm谱线的定标曲线,如图4所示。

根据检测限的计算公式^[15], $C_L = \frac{Z^* S_B}{M}$,其中 $Z^* = 3$, S_B 为背景信号的标准偏差, M 为定标曲线的斜率。由拟合结果可知, $S_B = 37.44844$, $M = 10.08165$, 通过检测限公式得到 $C_L = 11.14355$ mg/L, 即实验中铜的LIBS检测限为11.14355 mg/L。

3.3 定量检测

从上文得出Cu元素浓度与其LIBS特征谱线强度的关系式为 $Y = 10.08165X + 48.19133$, 线性相关系数 $R^2 = 0.98481$, 说明特征谱线的强度与元素浓度呈线性关系, 对湖水中铜元素的含量进行定量分析, 由谱线强度值计算出湖水中Cu元素的浓度为10 mg/L。

为了证实结果的可信度和准确度, 实验室采用原子吸收分光光度计对实验结果进行了对比。相对于LIBS技术, 采用原子吸收的方法对元素含量进行检测已经比较成熟, 具有检出限低(可达 $\mu\text{g}/\text{cm}^{-3}$ 级)和准确度高(相对误差小于1%)的优点, 原子吸收光谱法的测量结果显示湖水中铜离子浓度为8.7 mg/L, 二者的相对偏差为14.9%。

4 结论

本文以检测湖水中铜元素含量为目的, 对溶液中铜元素的LIBS进行了研究。测定了Cu元素浓度在1~75 mg/L范围内变化时324.75 nm谱线的强度值, 并建立了Cu元素浓度与谱线强度的定标曲线, 定标曲线线性相关系数 $R^2 = 0.98$ 。通过检测限公式得到铜元素的检测限为11.14355 mg/L。

对湖水进行了定量分析及定量检测, 得到湖水中Cu元素的浓度为10 mg/L。结果表明, 采用LIBS法定量检测出了湖水中的铜离子含量; 湖水中的Cu元素含量偏高, 可能会对湖中的鱼类及食用者造成影响, 建议对该湖的水质进行改善。

由于LIBS信号易受水环境因素影响, 在定量分析方面与传统技术相比还存在一定的差距, 信号的稳定性和重复性有待提高。我们将继续优化实验方案, 进一步提高LIBS技术用于溶液中重金属元素分析的灵

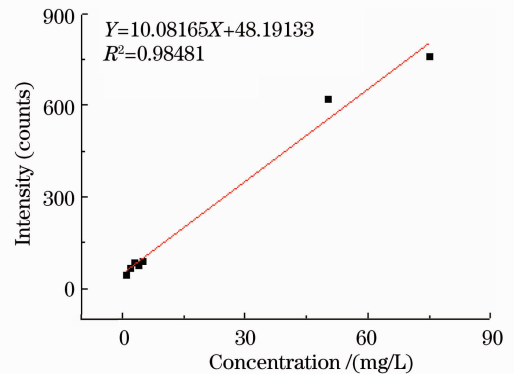


图4 Cu元素324.75 nm谱线的定标曲线

Fig. 4 Calibration curve for Cu 324.75 nm spectral line

敏度和稳定性。

参 考 文 献

- 1 Xu Yuan, Yao Mingying, Liu Muhua *et al.*. Determination of arsenic in Southern Jiangxi Navel Orange pulp and peel by wet digestion-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2012, **34**(1): 183~186
徐 媛, 姚明印, 刘木华 等. 湿法消解-原子荧光光谱法测定赣南脐橙果皮和果肉中的砷含量[J]. 江西农业大学学报, 2012, **34**(1): 183~186
- 2 Aristidis N. Anthemidis, Kallirroy-Ioanna G. Ioannou. On-line sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples [J]. *Talanta*, 2009, **79**(1): 86~91
- 3 Shen Qinmei, Zhou Weidong, Li Kexue. Quantitative elemental analysis using laser induced breakdown spectroscopy and neuro genetic approach[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(3): 0315001
沈沁梅, 周卫东, 李科学. 基于遗传神经网络的激光诱导击穿光谱元素定量分析技术[J]. 中国激光, 2011, **38**(3): 0315001
- 4 Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of chromium in water solution[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(12): 1230002
徐 媛, 姚明印, 刘木华 等. 水溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱研究[J]. 光学学报, 2011, **31**(12): 1230002
- 5 Chen Tianbing, Yao mingyin, Liu Muhua *et al.*. Quantitative analysis of Ba and Sr in soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(6): 1658~1661
陈添兵, 姚明印, 刘木华 等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析土壤中 Ba 和 Sr[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, **32**(6): 1658~1661
- 6 Lei Zejian, Hu Shufen, Yao Mingyin *et al.*. Determination of heavy metals in chicken by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2010, **30**(5): 417~420
雷泽剑, 胡淑芬, 姚明印 等. 激光诱导击穿光谱技术分析鸡肉中的重金属元素[J]. 江西农业大学学报, 2010, **30**(5): 417~420
- 7 Li Guan, Jiang Jie, Zhang Qian *et al.*. High sensitive detection of trace Hg(II) in natural water with laser ignition assisted spark-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(7): 0715002
李 关, 姜 杰, 张 谦 等. 水环境中痕量汞的激光点火辅助火花诱导击穿光谱高灵敏检测[J]. 中国激光, 2011, **38**(7): 0715002
- 8 Dong Meirong, Lu Jidong, Li Jun *et al.*. Properties of laser induced breakdown spectroscopy between liquid steel and solid steel [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(1): 0130002
董美蓉, 陆继东, 李 军 等. 液相和固相钢铁的激光诱导击穿光谱特性[J]. 光学学报, 2011, **31**(1): 0130002
- 9 Li Qiulian, Yao Mingyin, Hu Shufen *et al.*. Quantitative analysis of metal elements in navel orange by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2011, **33**(4): 0830~0834
李秋连, 姚明印, 胡淑芬 等. 应用激光诱导击穿光谱定量分析脐橙中的金属元素[J]. 江西农业大学学报, 2011, **33**(4): 0830~0834
- 10 S. Beldjilali, D. Borivent, L. Mercadier. Evaluation of minor element concentrations in potatoes using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2010, **65**(8): 727~733
- 11 Shi Huan, Zhao Nanjing, Wang Chunlong *et al.*. Measurement of trace heavy metal zinc in water by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, **49**(1): 013003
石 焕, 赵南京, 王春龙 等. 应用激光诱导击穿光谱测量水体中痕量重金属锌[J]. 激光与光电子学进展, 2012, **49**(1): 013003
- 12 Chang Liang, Lin Zhaoxiang, Li Jie *et al.*. Analysis of metals in liquid by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(6): 1369~1372
常 亮, 林兆祥, 李 捷 等. 溶液中金属元素的激光诱导击穿光谱[J]. 强激光与粒子束, 2010, **22**(6): 1369~1372
- 13 Fu Yuanxia, Wu Jianglai, Feng Yuan *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of copper in CuSO₄ solution[J]. *J. Anhui Normal University (Natural Science)*, 2008, **31**(2): 128~132
傅院霞, 吴江来, 冯 源 等. CuSO₄ 水溶液中 Cu 元素的激光诱导击穿光谱研究[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2008, **31**(2): 128~132
- 14 NIST electronic database, at <http://physics.nist.gov/PhysRefData>.
- 15 A. De Giacomo, M. Dell Aglio, F. Colao *et al.*. Double pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **247**(1-4): 157~162