

# 基于滤纸富集法提高 LIBS 检测水体 Cu 灵敏度的研究

郑美兰 姚明印 何秀文 欧阳静怡 林永增 黎文兵 刘木华

(江西农业大学生物光电及应用实验室, 江西 南昌 330045)

**摘要** 为提高激光诱导击穿光谱(LIBS)检测水体中铜元素(Cu)的检测灵敏度。采用实验室配置的不同质量浓度硫酸铜溶液分别用直接打击液面方式和滤纸富集方式对水溶液中的 Cu 进行 LIBS 实验,优化实验参数,比较不同方法下的检测结果。结果显示,应用 LIBS 检测水体中 Cu 最佳分析谱线为 324.7 nm;最佳延迟时间为 1400 ns;最优激光能量值为 100 mJ。对两种方法下 Cu 元素的定标曲线进行线性拟合,其线性相关系数分别为 0.97047 和 0.99901,检测限分别为 74  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 1.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。结果表明采用滤纸富集的方法可以明显提高 LIBS 检测水体中铜元素的灵敏度,降低检测限。

**关键词** 光谱学;激光诱导击穿光谱;铜;滤纸富集;检测灵敏度

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP50.073004

## Improving Detection Sensitivity of Cu in Sewage by Laser Induced Breakdown Spectroscopy Using Filter Paper Enrichment

Zheng Meilan Yao Mingyin He Xiuwen OuYang Jingyi

Lin Yongzeng Li Wenbing Liu Muhua

(*Optics-Electrics Application of Biomaterials Laboratory, Jiangxi Agricultural University,  
Nanchang, Jiangxi 330045, China*)

**Abstract** In order to improve detection sensitivity of Cu element in sewage by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). The LIBS test in aqueous solution of cuprum are conducted with a direct blow to the liquid level and the filter paper enriched method, experimental parameters are optimized and results of different methods are discussed. The results show that the best analyzing spectral lines of Cu is 324.7 nm; the optimal delay time is 1400 ns; the optimal pulse laser energy is 100 mJ. Getting the calibration curve of two methods, the correlation coefficients are 0.97047 and 0.99901. The limit of detection are 74  $\mu\text{g}/\text{mL}$  and 1.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  respectively. The results show that filter paper enrichment method works better. This study indicates that filter paper enriching method can improve the sensitivity of detection and reduce the limit of detection.

**Key words** spectroscopy; LIBS; Cu; filter paper enrichment; sensitivity of detection

**OCIS codes** 300.6365; 300.6210; 140.3440

## 1 引言

随着国民经济的发展,含有重金属元素的大量工业和生活废水排放到环境中,给人类生活带来了很大危害。为此,对水体重金属进行快速、实时、在线检测意义重大。目前,水体中重金属元素成分的定量分析方法主要有电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子吸收光谱

收稿日期: 2013-03-29; 收到修改稿日期: 2013-05-02; 网络出版日期: 2013-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(31271612)、江西省教育厅科技计划(GJJ12249)、江西省学术带头人计划(09004004)

作者简介: 郑美兰(1988—),女,硕士研究生,主要从事农产品光学无损检测技术方面的研究。

E-mail: zml112400@163.com

导师简介: 刘木华(1969—),男,博士,教授,主要从事光学无损检测技术方面的研究。E-mail: suikelmh@sohu.com  
(通信联系人)

法(AAS)等。这些方法虽然有较高的检测精度和灵敏度,但设备复杂昂贵,过程繁琐耗时,需要对样品进行化学方法预处理,对环境有污染。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种全新的物质成分分析方法,其突出的优势在于检测速度快,破坏性小,无需样品制备或只需对样品进行简单的物理制备,可以广泛运用到固体<sup>[1-5]</sup>、液体<sup>[6-9]</sup>和气体<sup>[10]</sup>的元素分析中。

LIBS技术直接分析液体样品时,由于激光轰击水体时水的溅射和液面波动,以及水对原子辐射的猝灭效应等因素的影响,与固体样品检测相比,LIBS技术直接分析液体样品的检测灵敏度低,稳定性差。因此,如何提高液相基质 LIBS 检测的稳定性和降低检测限,很多学者做了大量的研究,提出了行之有效的解决方案。例如,采用液体喷雾<sup>[11]</sup>、液滴<sup>[12]</sup>、冰冻样品<sup>[13]</sup>以及采用富集技术<sup>[14-16]</sup>将液体样品转化成固体等。其中,采用富集技术的方法预处理时间相对较短,为 LIBS 技术真正用于现场快速检测提供可能。Chen 等<sup>[14]</sup>用小木片富集后,用 LIBS 方法分析了溶液中铬(Cr)等微量元素的含量,检测限达到 0.03  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;石焕等<sup>[15]</sup>用石墨富集后用 LIBS 方法分析了溶液中镍(Ni)元素的含量,检测限为 0.28  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。修俊山等<sup>[16]</sup>以滤纸为基质利用 LIBS 定量分析水溶液中铅(Pb)元素,检测限为 3.87  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。与其他的富集方式相比,采用滤纸富集方式元素的检测限尚显不足,但该方式具有取材方便、成本低、富集材料无需处理、单次检测时间短等优势。本实验以提高 LIBS 技术检测水体中铜(Cu)元素的检测灵敏度为研究目的。实验分别用滤纸吸附方式和直接打击液面的方式,对  $\text{CuSO}_4$  水溶液中的 Cu 元素进行定量分析,比较两种方法下的检测结果,并且进一步优化了 LIBS 技术检测水体中 Cu 元素的实验参数。和前人研究成果相比,除检测元素的种类不同之外,本文还具体比较了采用滤纸吸附方式和直接打击液面方式下的不同结果,并且对实验参数也进行了进一步的优化。

## 2 实验部分

### 2.1 实验装置

实验装置示意图如图 1 所示,主要包括:冷却循环系统、Nimma-200 型 Nd:YAG 脉冲激光器(北京 Beamtech 公司,中国)、八通道光纤光谱仪(Avaspec-2048FT-8RM,荷兰)、DG535 数字脉冲延时发生器(STANFORD RESEARCH SYSTEMS,美国)、光纤、反射镜(45°角布置的反射镜和穿孔反射镜;其中,穿孔反射镜让激光器发射的激光通过,再将等离子体发射的光信号反射到光谱仪光纤探头上进行收集)、聚焦透镜,SC300 型二维旋转平台(北京卓立汉光,中国)和计算机。采用的激光器是调 Q 三波长(1640, 532 和 355 nm)脉冲 Nd:YAG 激光器,工作输出波长为 1640 nm,门宽 8 ns,重复频率为 1~10 Hz,单脉冲最大能量为 200 mJ。光纤光谱仪波长范围 200~1050 nm,其 8 个通道的波长范围分别为:200~317 nm, 315~417 nm, 415~499 nm, 497~565 nm,

563~673 nm, 671~750 nm, 748~931 nm, 929~1050 nm,对应的分辨率分别为 0.09、0.07、0.06、0.08、0.12、0.13 和 0.11 nm。DG535 控制脉冲激光发光与光谱仪采集之间的延时时间。为避免激光打在同一点,将样品放在二维旋转移动平台上,由 SC300 位移控制器控制样品平台的旋转。系统工作时,激光器作为输出光源,光束经一 45°角反射镜,通过穿孔反射镜的小孔,再经一焦距为 100 mm 的聚焦透镜 1 聚焦到样品表面形成激光诱导等离子体;等离子体发光经透镜 1 形成平行光,到达穿孔反射镜表面,使光路水平入射到透镜 2,聚焦到位置可调的光纤探头上,探头收集被测元素的光谱信息,通过光纤将信息传送到计算机中。

### 2.2 样品制备

以去离子水为母液,用广东省汕头市西陇化工厂生产的纯度大于 99%的  $\text{CuSO}_4$  分别配置 9 个浓度系列的含 Cu 水溶液,每个浓度系列 500 mL, Cu 质量浓度分别为:10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 300 和 400  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。采用

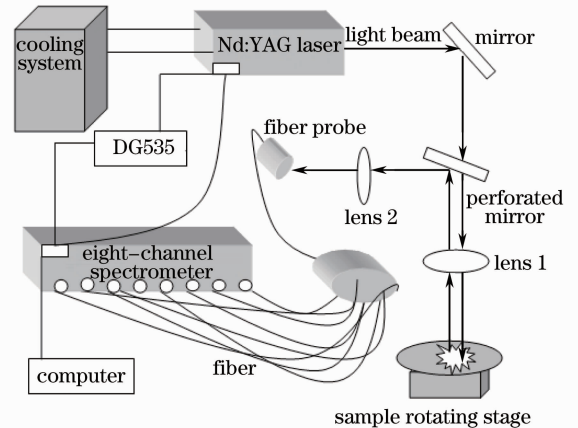


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS system

杭州沃华滤纸有限公司生产的一种干净且无重金属污染的滤纸,将滤纸裁剪做成9份大小、厚度均相等的正方形,分别同时浸泡在配置的含铜水溶液中,15 min后同时取出,在40℃环境下烘干,得到滤纸富集方式下的样品。为避免激光打击时滤纸被打穿,实验采用双层滤纸;为避免浸泡过的滤纸不平整对实验稳定性的影响,采集光谱时,将滤纸平整地固定在平板上。将9种浓度梯度的CuSO<sub>4</sub>水溶液各取20 mL盛放在内径45 mm,高度22 mm的铝盒内,得到直接打击液面方式下的样品。对每个样品采集10幅光谱,进行2次重复实验,每幅光谱都是激光击打15次的平均结果。

### 3 结果与分析

#### 3.1 Cu元素特征分析谱线的确定

LIBS对物质成分定量分析过程中元素特征分析谱线位置和光谱强度的确定是首要任务。图2所示是质量浓度为300 μg/mL的液体样品与滤纸富集样品在波长为321~329 nm铜元素的LIBS光谱,实验条件:激光能量值为100 mJ,延迟时间为1400 ns,激光频率为1 Hz。结合美国NIST原子光谱数据库和铜元素的光谱信息,样品在波长为324.7和327.4 nm附近的位置明显地探测到Cu元素的光谱,波长为324.7 nm的光谱强度比327.4 nm的光谱强度大。因此,确定Cu元素的最佳分析谱线位置为324.7 nm。由图2可知,滤纸富集的方法下,Cu元素的光谱强度明显增强,表明采用滤纸富集技术转换液体样品的形态可以明显增强Cu元素的光谱强度。

#### 3.2 优化实验参数

为获得最佳的LIBS技术分析结果,需要对影响Cu元素检测结果的参数进行优化。在用滤纸富集方法,激光频率为1 Hz情况下,分别对激光诱导击穿光谱技术检测Cu元素的延迟时间和激光能量进行优化。

##### 3.2.1 延迟时间的优化

在激光能量值为100 mJ时,延迟时间在700~1600 ns范围内对400 μg/mL的样品进行LIBS实验。光谱信息如图3和表1所示。由图3可知,延迟时间在700~900 ns时虽能探测到独立的特征谱线,但噪声信号也很丰富,因为等离子体在初期是以韧致辐射为主,这时探测到的连续噪声信号很大,信噪比(SNR)较小;在一定范围内,随着延迟时间的增加,噪声信号变弱,同时Cu元素的LIBS光谱强度增强,SNR增大,1600 ns后LIBS信号和噪声信号都减小。由表1可知,延迟时间为1400 ns的SNR最大,Cu元素光谱强度最大,相对标准偏差(RSD)较小,即稳定性较好。因此,LIBS技术分析水体中Cu元素的最佳延迟时间为1400 ns。

表1 不同延迟时间的光谱信息

Table 1 Spectra information of different delay time

Delay time /ns	Intensity (counts)	SNR	RSD
700	3103.3	5.3	0.0621
900	3286.6	11.3	0.0478
1280	3336.2	20.7	0.0715
1400	3134.3	23.8	0.0806
1600	1688.4	15.6	0.0909

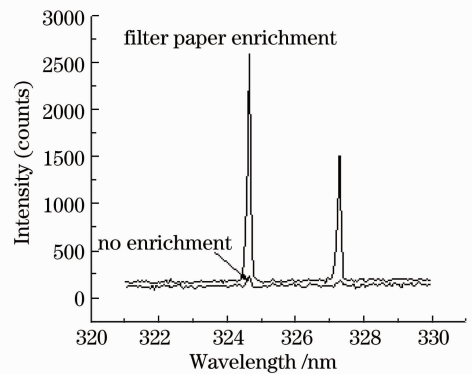


图2 321~329 nm波段Cu元素光谱  
Fig. 2 Spectra of Cu from 321 to 329 nm

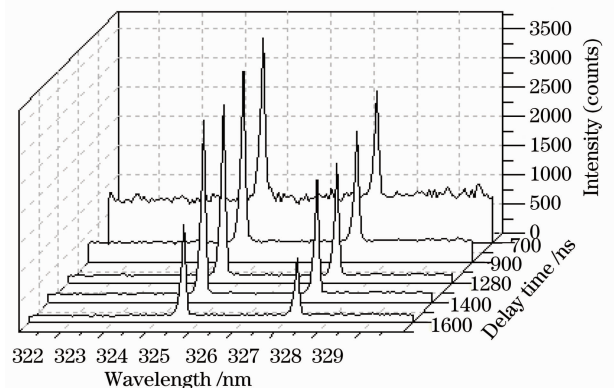


图3 Cu元素光谱的时间演化特性

Fig. 3 Spectra evolution of Cu

### 3.2.2 激光能量的优化

激光能量为影响 LIBS 检测灵敏度的另一重要参数,为优化激光能量。实验选取  $50 \mu\text{g}/\text{mL}$  的样品,在延迟时间为  $1400 \text{ ns}$ ,激光能量值分别为  $30, 50, 70, 100, 120, 150, 180$  和  $200 \text{ mJ}$  条件下进行 LIBS 实验,结果如表 2 和图 4 所示。从结果可知随着能量的增加,被测元素的光谱强度和噪声信号强度随之增强;但 SNR 并非如此。由表 2 知,激光能量值为  $100 \text{ mJ}$  时 SNR 最大,Cu 元素光谱强度相对较强,较稳定。综合上述信息,得出运用 LIBS 技术检测铜元素最佳激光能量值为  $100 \text{ mJ}$ 。

表 2 不同激光能量的光谱信息

Energy /mJ	Intensity (counts)	SNR	RSD
30	320.2	4.57	0.0952
50	402.8	4.47	0.0528
70	543.2	3.88	0.0697
100	609.9	5.54	0.0601
120	587.8	3.35	0.0653
150	670.8	3.62	0.0767
180	692.6	3.14	0.0531
200	739.7	2.64	0.0675

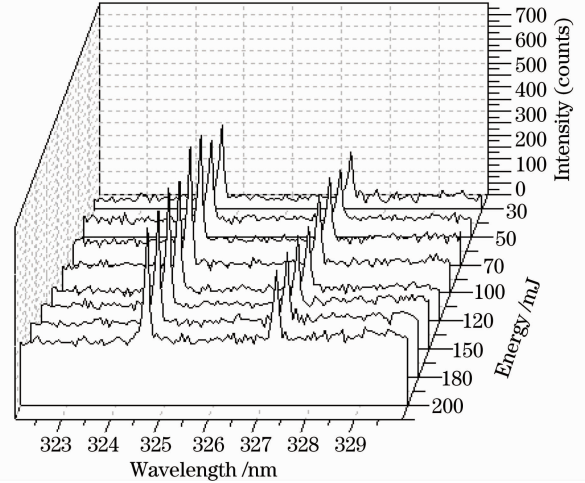


图 4 Cu 光谱随激光能量的演化特性

Fig. 4 Spectra evolution of Cu at different laser energy

### 3.3 定量分析比较

在上述最佳实验参数(延时  $1400 \text{ ns}$ 、激光能量值  $100 \text{ mJ}$ )条件下,对铜元素质量浓度为  $10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 300$  和  $400 \mu\text{g}/\text{mL}$  的 9 个样品分别在两种不同方法(直接打击液体样品、滤纸富集)下进行激光诱导击穿光谱实验,对铜元素定量分析,分别建立定标曲线。曲线以铜元素的质量浓度为横坐标,光谱强度为纵坐标,线性拟合结果如图 5 和图 6 所示。

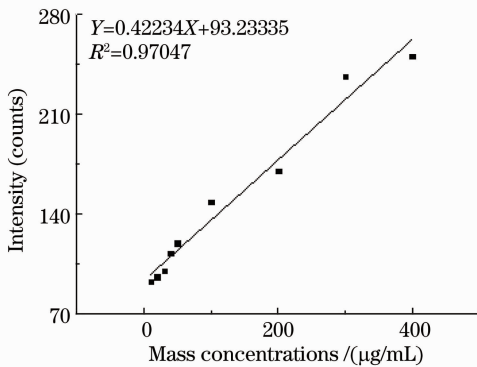


图 5 液体铜的定标曲线

Fig. 5 Calibration curve of Cu with water

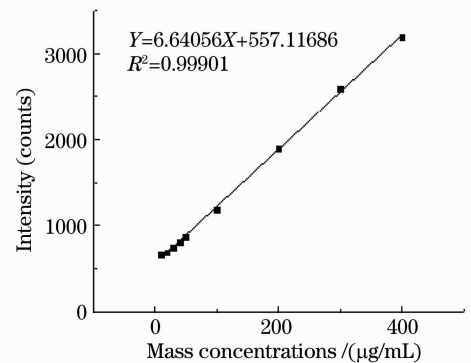


图 6 滤纸富集铜的定标曲线

Fig. 6 Calibration curve of Cu with filter paper

图中,  $R^2$  表示拟合曲线的线性相关系数,曲线的斜率体现检测的灵敏度。对于直接击打液面和滤纸富集,对应的线性相关系数分别是:  $0.97047, 0.99901$ ; 对应的斜率分别为:  $0.42234, 6.64056$ 。结果表明,采用滤纸富集方式检测的灵敏度更高,线性相关性更好,检测结果更可靠。

相对标准偏差(RSD)体现 LIBS 系统检测铜元素的稳定性,实验对每个样品采集的 10 幅光谱强度值进行 RSD 分析,结果如表 3 所示。RSD<sub>1</sub> 为直接打击液体表面的相对标准偏差,RSD<sub>2</sub> 为滤纸富集下的相对标准偏差。由表 3 可知采用富集的方法可以明显提高 LIBS 检测分析水溶液中铜元素的稳定性。

表3 不同方法实验的相对标准偏差

Table 3 RSD of different methods

Concentrations / $\mu\text{g/mL}$	10	20	30	40	50	100	200	300	400
RSD <sub>1</sub> / %	0.182	0.171	0.794	0.119	0.127	0.246	0.152	0.142	0.229
RSD <sub>2</sub> / %	0.048	0.042	0.059	0.062	0.058	0.073	0.071	0.101	0.071

根据检测限的计算公式<sup>[17]</sup>：

$$C_L = 3S_b/M,$$

式中  $S_b$  为背景信号的标准偏差,  $M$  为定标曲线的斜率。根据拟合的结果, 计算得出两种方法下对应的检测限分别为  $74 \mu\text{g/mL}$  和  $1.5 \mu\text{g/mL}$ 。表明滤纸富集方式下, 应用 LIBS 技术检测铜元素的灵敏度更高、检测限更低、检测的稳定性更好。

## 4 结 论

对实验室配置的九种质量浓度的硫酸铜溶液, 采用滤纸富集和直接击打液面两种实验方法进行检测比较。首先确定 Cu 元素的特征分析谱线, 其次优化了 LIBS 系统的激光能量和延迟时间实验参数, 再次分析比较两种不同方法下 LIBS 技术检测结果。研究得出: 1) LIBS 检测水溶液中 Cu 元素最佳分析特征谱线位置为  $324.7 \text{ nm}$ ; 2) 最佳的延迟时间为  $1400 \text{ ns}$ ; 3) 最佳的激光能量值为  $100 \text{ mJ}$ ; 4) 在激光直接作用在液体表面、滤纸富集两种方法下定标曲线的线性相关系数分别为  $0.97047$ 、 $0.99901$ , 检测限分别为  $74 \mu\text{g/mL}$  和  $1.5 \mu\text{g/mL}$ 。因而采用滤纸富集方法, 可以克服 LIBS 技术检测水体中铜元素时的溅射和灵敏度低等问题, 明显提高检测的灵敏度和稳定性, 降低检测限。

## 参 考 文 献

- 1 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo, *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser induced spectroscopy combined with neural networks [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(9): 2757–2765.  
孙兰香, 于海斌, 丛智博, 等. 激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的 Mn 和 Si [J]. *光学学报*, 2010, 30(9): 2757–2765.
- 2 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.
- 3 D E Roberts, A du Plessis, J Steyn, *et al.*. An investigation of laser induced breakdown spectroscopy for use as a control in the laser removal of rock from fossils found at the Malapa hominin site, South Africa [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2012, 73: 48–54.
- 4 Zhang Dacheng, Ma Xiwen, Zhu Xiaolong, *et al.*. Application of laser induced breakdown spectroscopy in analyzing micro elements in three kinds of fruit samples [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(10): 6348–6353.  
张大成, 马新文, 朱小龙, 等. 激光诱导击穿光谱应用于三种水果样品微量元素的分析[J]. *物理学报*, 2008, 57(10): 6348–6353.
- 5 Lu Yunzhang, Wang Jiasheng, Li Weilin, *et al.*. Quantitative analysis of Si and Mg in core samples using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese J Lasers*, 2009, 36(8): 2109–2114.  
陆运章, 汪家升, 李威霖, 等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析矿石样品中 Si 和 Mg [J]. *中国激光*, 2009, 36(8): 2109–2114.
- 6 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.
- 7 Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Detection of chromium in solution by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(9): 093001.  
徐 媛, 姚明印, 刘木华, 等. 溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(9): 093001.
- 8 Qian Huiguo, Zhou Weidong. Determination of trace Cu in water by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(10): 2820–2823.  
钱惠国, 周卫东. 水溶液中微量 Cu 元素的激光诱导光谱检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(10): 2820–2823.

- 9 Wu Jianglai, Fu Yuanxia, Li Ying, *et al.*. Detection of metal ions in water solution by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectra 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.
- 10 Yu Liangying, Lu Jidong, Chen Wen, *et al.*. Quantitative analysis of atmosphere by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Applied Optics*, 2006, 27(2): 147–151.  
余亮英, 陆继东, 陈文, 等. 用激光感生击穿光谱对大气进行定量分析[J]. *应用光学*, 2006, 27(2): 147–151.
- 11 Zhong Shilei, Lu Yuan, Cheng Kai, *et al.*. Ultrasonic nebulizer assisted LIBS for detection of trace metal element [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(6): 1458–1462.  
钟石磊, 卢渊, 程凯, 等. 超声波雾化辅助液体样品激光诱导击穿光谱技术研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(6): 1458–1462.
- 12 Lin King-Chuen, Huang Jer-shing. Determination of trace metal elements with laser induced [J]. *Metallurgical Analysis*, 2009, 29(6): 7–16.  
Lin King-Chuen, Huang Jer-shing. 激光诱导击穿光谱法测定痕量金属元素[J]. *冶金分析*, 2009, 29(6): 7–16.
- 13 H Sobral, R Sanginés, A Trujillo-Vázquez. Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2012, 78: 62–66.
- 14 Z Chen, H Li, M Liu, *et al.*. Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser induced breakdown spectroscopy using wood slice subs traces [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, 63(1): 64–68.
- 15 Shi Huan, Zhao Nanjing, Wang Chunlong, *et al.*. Study on measurement of trace heavy metal Ni in water by laser induced breakdown spectroscopy technique [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(1): 25–28.  
石焕, 赵南京, 王春龙, 等. 水体痕量重金属 Ni 的激光诱导击穿光谱测量研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(1): 25–28.
- 16 Xiu Junshan, Hou Huaming, Zhao Shilei, *et al.*. Quantitative determination of heavy metal element Pb in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using paper slice substrates [J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(8): 0815003.  
修俊山, 侯华明, 钟石磊, 等. 以滤纸为基质利用 LIBS 定量分析水溶液中铅元素[J]. *中国激光*, 2011, 38(8): 0815003.
- 17 F J Wallis, B L Chadwick, R J S Morrison. Analysis of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(8): 1231–1235.