

溶液阴极辉光放电结合标准加入法和背景 去除法分析水溶液中的 Ca 和 Mg

郑培超¹, 何苗¹, 王金梅^{1*}, 王宁燊¹, 李维琦¹, 罗元江¹, 董大明², 郑昆朋¹, 颜渤汶¹

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

2. 北京农业智能装备技术研究中心, 北京市农林科学院, 北京 100097

摘要 溶液阴极辉光放电发射光谱法易受水体样品中的基体效应影响, 而且对于实际水体样品组份相对复杂, 含有多种元素, 受基体效应干扰更加明显, 导致金属元素浓度预测精度降低。为了减少溶液阴极辉光放电发射光谱法中水体样品基体效应的影响, 常常利用定量分析方法对金属元素进行分析。这些定量分析方法中, 标准加入法尤其适合于待测物质基体效应较为显著或者含有干扰物质等情况, 然而标准加入法容易受到背景信号的干扰, 使测量结果产生误差, 因此在进行标准加入法之前需要消除光谱数据的背景干扰。最简单的谱线干扰消除法是离峰校正法, 此法扣除线峰左右两侧的背景强度值, 以达到消除背景干扰的目的; 小波变换法同样也适用于消除背景干扰, 并且具备普适性, 利用此法对小波进行多尺度分层, 而后对小波低频系数进行处理, 获得校正后的数据。在独立开发的溶液阴极辉光放电发射光谱系统上, 利用基于标准加入法的离峰校正法和小波变换法对水溶液样品中 Ca 和 Mg 含量进行预测。实验结果比较发现, 基于传统的标准加入法, 测得 5、10 和 20 mg · L⁻¹ 浓度的 Ca 样品的相对误差分别为 157.0%, 105.1% 和 47.0%, Mg 的相对误差分别为 20.1%, 3.1% 和 2.8%。然而, 结合标准加入法和离峰校正法后, Ca 的相对误差分别降低至 15.4%, -8.8% 和 3.3%, Mg 的相对误差分别降低至 14.5%, 0.1% 和 0.8%。采用小波变换算法消除背景干扰后的标准加入法, Ca 元素的相对误差分别降至 13.2%, -7.6% 和 -1.4%, Mg 的相对误差分别降至 13.4%, -0.4% 和 0.5%。结果表明, 离峰校正法和小波变换法结合标准加入法测量 Ca 和 Mg 的准确度显著提高, 两种方法能有效地消除背景干扰, 降低基体效应, 使预测精度升高。其中, 小波变换法结合标准加入法可用于多种类型的背景校正场合, 无需选择合适的背景校正点, 而且预测精度更高, 相比离峰校正法具有一定的优势。

关键词 溶液阴极辉光发射光谱法; 金属元素检测; 标准加入法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0271-06

引言

水总硬度是指水中 Ca 和 Mg 离子的总浓度; 饮用硬水会引起严重的肾结石和其他疾病; 因此, 检测水中 Ca 和 Mg 的含量非常重要。而实际水体的成分相对复杂, 现有成熟的水体金属元素检测技术, 包括电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES)^[1], 原子吸收光谱(atomic absorption spectroscopy, AAS)^[2]等, 这些方法虽然灵敏度和精度高, 且检测限

低, 但仪器维护成本高且操作复杂^[3]。为满足快速检测和现场部署的要求, 急需开发一种体积更小, 成本更低的金属元素检测仪器。

近年来, 大量利用溶液电极的小体积等离子体源被开发出来。1993年, 以 Cserfalvi 为代表的研究人员初次提出了用于元素分析的液体电极放电系统, 并命名为“电解质阴极放电”(electrolyte cathode atmospheric pressure glow discharge, ELCAD)^[4]。2005年, Webb 等研究人员简化了 ELCAD, 并将其命名为“溶液阴极辉光放电”(solution cathode glow discharge, SC-GD)^[5]。SCGD-AES (solution cathode

收稿日期: 2018-11-14, 修订日期: 2019-03-04

基金项目: 重庆市研究生创新教育计划(CYS18242), 国家自然科学基金项目(61805030)资助

作者简介: 郑培超, 1980年生, 重庆邮电大学光电工程学院教授 e-mail: zhengpc@cqupt.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: wangjm@cqupt.edu.cn

Glow discharge-atmosphere emission spectrometry)^[6]方法功耗更小,能在常温常压下工作,检测限($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级)也更低,而且能连续、实时监测废水中的金属元素。

基体效应是样本的化学成份和物理、化学状态的转变对待测元素特征强度的影响。实际的水质样品检测易受基体效应的影响,直接导致元素浓度预测精度下降,SC-GD 源易受基体效应的影响^[7]。一些实验室已经发现了能减少 SC-GD 基体效应的实验方法,例如:外标法、内标法和多元线性回归方法^[8],而标准加入法(standard addition method, SAM)也是一种能有效克服基体效应的方法。Liu 等^[9]开发的便携式大气压力液体阴极辉光放电光谱仪,用标准加入法使得溶液中的 Li 能够快速检测。此法得到的 Li 的检测限为 $4 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,相对标准偏差低于 2%,说明标准加入法能有效降低基体效应,提高分析结果的准确性。Schwartz 等^[10]提出了基于 SCGD-AES 能在线生成标准加入法的校准曲线的方法,其结果与传统方法相似,在线检测方法的信噪比更低,精确度更高(相对标准偏差小于 5%)。

上述研究通过单一方法降低了 SCGD-AES 中的基体效应,得到了较佳的检测准确度。但实际水体的基体效应更加明显,对水体做外标法,得到的结果不具有通用性,测量误差较大。内标法要求在样品中加入合适的内部标准物质。SAM 能对复杂基质或含有干扰物质的样本进行检测。然而,在以往的标准加入法实验中,光谱背景可能导致结果不准确。因此,有必要去除光谱背景。

我们采用标准加入法和离峰校正法(Off-peak)、小波变换(wavelet transform, WT)算法相结合的方法,提高了测量精度,克服了传统定量分析方法在 SCGD-AES 中预测溶液样品的干扰。

1 小波变换算法在背景去除中的应用

小波变换^[11]作为新型信号处理技术,其特点在于时频定位和信号多分辨率分析,信号的 WT 过程可用 Mallat 算法表示

$$f(t) = \sum_{k \in Z} c_{j,k} \varphi_{j,k}(t) + \sum_{j=1}^J \sum_{k \in Z} d_{j,k} \psi_{j,k}(t) \quad (1)$$

高频部分 $d_{j,k}$ 是 $f(t)$ 位于第 j 个频段的第 k 个时段的分量($1 \leq j \leq J$),低频部分 $c_{j,k}$ 是 $f(t)$ 位于 $J+1$ 频段的第 k 个时段的分量。

Mallat 算法原理流程如图 1,通过小波变换去除背景的步骤如下(见本刊 34 卷 7 期 1969 页):

(1)选定小波,规定分解层数,将光谱信号分解成若干层系。

(2)量化处理分解尺度下的低频部分。以图 1 为例,对于三层的小波, A3 为最高因子的低频系数,将其置零,使之量化。

(3)利用分解后各层的修正低频部分和原始高频部分重构谱,获得背景校正后的光谱。以三层的小波为例,由小波系数(量化的 A3, D3, D2, D1)重新组成。

对于原子发射光谱,由于其峰值存在于高频系数,背景

干扰聚集在低频系数中,利用高低频带的不同,可以将低频系数设为零,实现背景校正。因此,将 WT 算法用于背景干扰的处理是可行的。

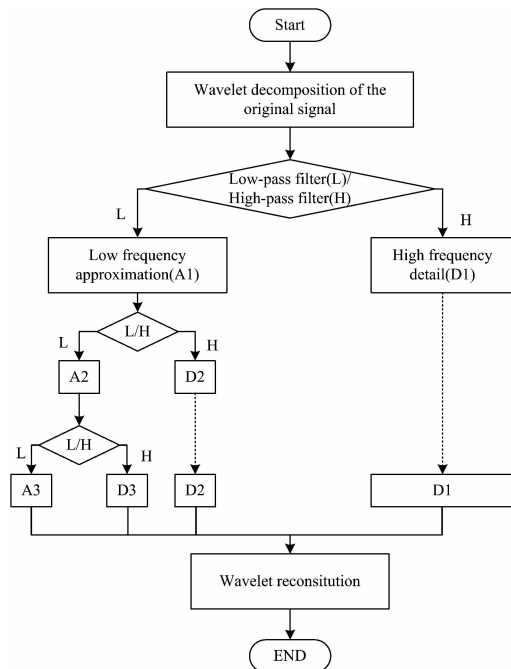


图 1 小波变换的 Mallat 算法(以三层分解为例)

Fig. 1 Mallat algorithm of wavelet transform (decompose three layers as an example)

2 实验部分

2.1 装置

实验设置为自行搭建^[12],文献[12]中对该装置的稳定性进行过说明,SCGD-AES 系统用于多种元素光谱检测,其实验数据的相对标准偏差均低于 1.85%,有较高的重现性。如图 2 所示。将毛细玻璃管作为溶液进样通道,并通过直径 4 mm 的石墨棒,毛细管顶端高于石墨棒上端 3 mm 与电源负极连接。固定毛细玻璃管和石墨棒在聚四氟乙烯放电腔中。待测溶液通过蠕动泵导入毛细玻璃管形成凸面,漫出的溶液与石墨棒接触,构成放电阴极。毛细玻璃管上方竖直放

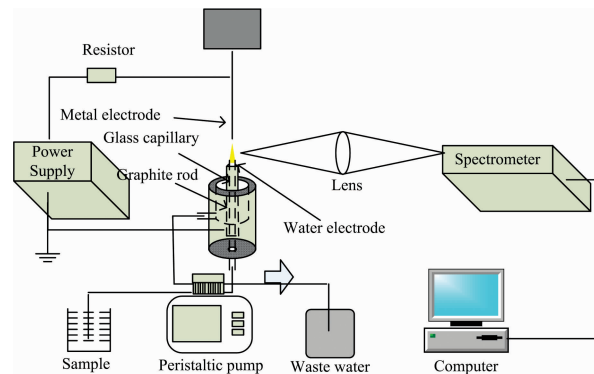


图 2 实验装置原理图

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup

置一根实心金属锥形钨棒，钨棒的另一端与高压电源的正极相连，构成放电阳极。放电等离子体的形成，依托于阴阳极间加高压时两极间空气的击穿，由光谱仪进行等离子体信号采集。

为验证 SCGD-AES 系统的稳定性，对 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}$ 、 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}$ 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Li}$ 三种金属溶液进行了连续 1 h 的检测。如图 3 所示，光谱强度是 1 min 采集的信号强度的平均值，Na、K 和 Li 的光谱强度的 RSD 分别为 0.3%、0.4% 和 0.6%。实验结果表明，SCGD-AES 系统稳定性较好，实验数据有较高的重现性。

2.2 试剂和样品制备

试剂： $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$)； $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$)；多元标准溶液； HNO_3 (分析纯)；去离子水。

多元标准溶液样品是经国家有色金属电子材料分析测试中心批准的特殊分析溶液，其包含多种元素，可以模拟实际水体，其中 Ca、Mg 浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。据杂质测定标准溶液制备方法 (GB/T 602—2002)，将其稀释为三个试验样品 (No. 1 中 Ca 和 Mg 浓度均为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，No. 2 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，No. 3 为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

3 结果与讨论

由于光谱强度受溶液基体影响，使得传统校准法精度较差，需去除背景干扰。去除背景干扰通常利用离峰校正法，该方法只分析谱峰左右测量到的背景强度值，线峰处的背景值用线性插值法计算，将原始光谱扣除该值得到校正后的值。

为实现 Ca 和 Mg 元素的测量，制备了三种浓度的 Ca 和 Mg 元素溶液，并将每种浓度的溶液分成 5 份，分别加入一定浓度的 Ca 和 Mg 元素。Ca 元素浓度的加入量分别为 20.0、40.0、80.0 和 $100.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，Mg 元素浓度的加入量分别为 0.0、5.0、8.0 和 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为了对比小波变换 (WT) 和离峰校正 (Off-peak) 法对背景去除的效果，分别用这两种方法对原始数据进行背景去除处理，再进行标准加入法测量，其结果如图 3 所示。

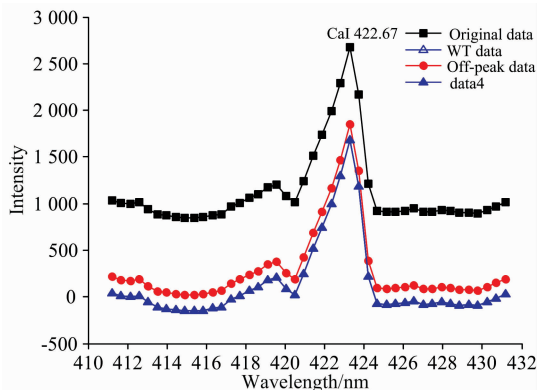


图 3 不同方法处理后的 No. 1 样品 Ca 元素光谱信号

Fig. 3 Reconstructed signal of spectral signal of sample No. 1 processed by different methods

实验参数设置与常规标准加入法相同，No. 1 样品 Ca (422.67 nm) 和 Mg (285.17 nm) 的数据如图 4 所示 (No. 2 和 No. 3 样品与 No. 1 样品类似，原理均一样，选择 No. 1 样品为例)。

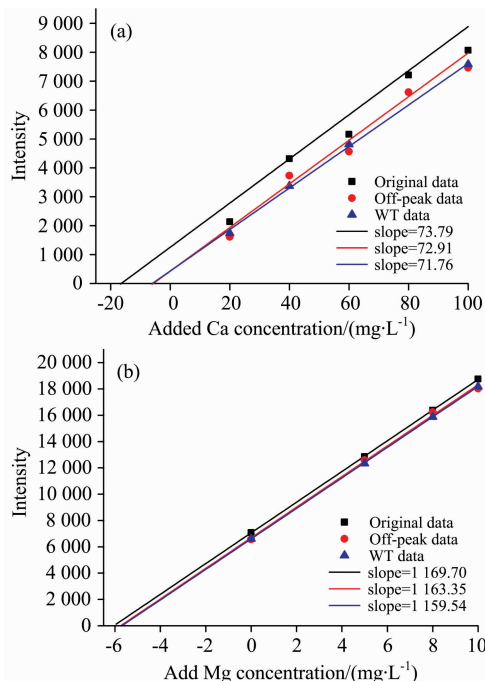


图 4 原始数据的校正数据 (黑色)，No. 1 的离峰校正数据 (红色) 和小波变换背景去除数据 (蓝色)

Fig. 4 Calibration plots of original data (black), the off-peak correction for background removing data (red) and wavelet background removal data (blue) for sample No. 1, respectively

表 1 Ca 元素校准曲线的斜率和 R^2

Table 1 The slopes and R^2 of the calibration curve for Ca

样品 编号	Original data		Off-peak data		WT data	
	斜率	R^2	斜率	R^2	斜率	R^2
1	73.79	0.977 2	72.91	0.978 3	71.76	0.990 0
2	73.31	0.987 8	73.03	0.988 1	70.95	0.988 9
3	72.85	0.991 0	71.05	0.991 4	70.81	0.995 5

以 Ca 元素校准曲线为例，其原始数据的拟合度 (R -squared, R^2) 为 0.977 2，离峰校正值数据的 R^2 为 0.978 3，WT 数据的 R^2 为 0.990 0。所有样品的 R^2 值都高于 0.97，但发现三种方法的斜率不同，说明溶液的基体与待测金属元素存在干扰。

使用标准加入法对 Ca 和 Mg 元素的预测结果如表 2 和表 3 所示。在表 2 中，基于离峰校正法，三个样品的相对误差 (relative error, RE) 分别为 15.4%、-8.8% 和 3.3%。基于小波变换法，三个样品的 RE 分别为 13.2%、-7.6% 和 -1.4%。在表 3 中，基于离峰校正法，三个样品的 RE 分别为 14.5%、0.1% 和 0.8%。基于小波变换法，三个样品的 RE 分别为 13.4%、-0.4% 和 0.5%。与原始数据相比，Off-

peak 法和 WT 法准确度更高。基于本工作预测 Ca 和 Mg 元素的浓度, 虽然离峰校正的背景去除法能起到一定作用, 但此法有局限性而且结果可能会有误差, 若光谱背景是弯曲的或被其他元素干扰, 因为它只包括非高峰两侧的波长, 那么

它将使测量到的背景比实际背景值更强或更低; 小波变换法却避免了这些问题。基于以上结果, 小波变换法优于离峰校正法, 而且可用于更多场合。

表 2 Ca 标准加入法的预测结果
Table 2 Prediction results of Ca by SAM

样品 编号	Ca 浓度/ (mg · L ⁻¹)	Original data		Off-peak data		WT data	
		预测浓度/ (mg · L ⁻¹)	RE/ %	预测浓度/ (mg · L ⁻¹)	RE/ %	预测浓度/ (mg · L ⁻¹)	RE/ %
1	5	12.85	157.0	5.77	15.4	5.66	13.2
2	10	20.51	105.1	9.12	-8.8	9.24	-7.6
3	20	29.42	47.1	20.66	3.3	19.72	-1.4

表 3 Mg 标准加入法的预测结果
Table 3 Prediction results of Mg by SAM

样品 编号	Mg 浓度/ (mg · L ⁻¹)	Original data		Off-peak data		WT data	
		预测浓度/ (mg · L ⁻¹)	RE/ %	预测浓度/ (mg · L ⁻¹)	RE/ %	预测浓度/ (mg · L ⁻¹)	RE/ %
1	5	6.01	20.1	5.73	14.5	5.67	13.4
2	10	10.31	3.1	10.01	0.1	9.96	-0.4
3	20	20.55	2.8	20.16	0.8	20.09	0.5

总之, 标准加入法易受背景影响, 背景去除法是克服标准加入法缺陷的有效方法。因此, 将标准加入法与背景去除法相结合, 能提高溶液的定量分析准确度。利用光谱强度的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 来衡量背景去除法的稳定性。RSD 越小, 背景去除法性能越稳定。RSD 的定义如式(1)

$$RSD = SD/I \quad (1)$$

式(1)中, I 为光谱强度的平均值, SD 为光谱强度的标准差。 SD 定义如式(2)

$$SD = \sqrt{\sum (I_i - I)^2 / (N - 1)} \quad (2)$$

式(2)中, I_i 为第 i 次测量时的光谱强度, N 为光谱强度的测量次数。如表 2 所示, 以样品 No. 1 的 Ca 为例。

表 4 背景去除方法的比较

Table 4 Comparison of background removal methods

	RSD/%	S_{bk}	DL
Original data	1.47	13.05	0.53
WT data	5.79	5.00	0.21
Off-peak data	26.71	8.96	0.36

WT 数据的 RSD 为 5.79%, 离峰校正数据的 RSD 为 26.71%。WT 数据的 RSD 优于离峰校正法, 表明 WT 背景去除法具有良好的稳定性。此外, 为了研究 Off-peak 和 WT 的性能, 引入检测限 (detection limit, DL) 作为测试指标, 具

体公式为

$$DL = KS_{bk}/m \quad (3)$$

式(3)中, K 为常数, 等于 3, S_{bk} 是空白溶液背景信号的标准差, m 为校准曲线的斜率。由表 1 可知, WT 法得到的标定曲线斜率小于离峰校正法, 但两种方法相差不大。由表 4 可知, WT 法和离峰校正法可以降低检出限。

若某一点的波动增大, 那么说明空白溶液背景信号的波动增大, 则检测限增大。因此, 若要使得检测限降低, 则应减小空白溶液背景信号的波动。小波变换法和离峰校正法可以减少 DL, 但小波变换法性能更好。

4 结 论

研究了基于背景去除的标准加入法在溶液阴极辉光放电光谱中的应用。为了克服传统标准加入法的不足, 将背景去除法与标准加入法相结合。通过对溶液样品中 Ca 和 Mg 的检测, 比较了两种背景去除方法与传统标准加入法, 发现去除背景干扰后的样品中 Ca 的基体效应有效降低, Ca 的 RE 小于 9%, R^2 大于 97%。实验证明, 此法同样适用于检测 Mg 的含量。结果表明, 此方法提高了溶液中金属元素浓度的预测精度。因此, 基于 SCGD-AES, WT 算法和 Off-peak 法处理后的标准加入法能有效分析预测溶液中金属元素浓度, 其中离峰校正法较简单, 但 WT 对去除光谱信号背景的处理更加准确, 更具有通用性。

References

- [1] Chahrou O, Malone J. *Protein and Peptide Letters*, 2017, 24(3): 253.
- [2] Etoriki A. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2016, 3(2): 1.
- [3] Yi R X, Guo L B, Zou X H, et al. *Optics Express*, 2016, 24(3): 2607.
- [4] Wang Jinmei, Li Shiyu, Zheng Peichao, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33: 1014.
- [5] Zheng Peichao, Chen Yanying, Wang Jinmei, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(10): 2037.
- [6] Wang J M, Tang P F, Zheng P C, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32: 1925.
- [7] Zheng Peichao, Gong Yaming, Wang Jinmei, et al. *Analytical Letters*, 2017, 50(9): 1512.
- [8] Zheng P C, Gong Y M, Wang J M, et al. *Analytical Letters*, 2017, 50(9): 1512.
- [9] LIU Xiao, YANG Xiao-tao, ZHAN Xiu-chun, et al(刘 晓, 杨啸涛, 詹秀春, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(3): 971.
- [10] Schwartz A J, Ray S J, Hieftje G M. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 105: 77.
- [11] Maury A, Revilla R I. *Applied Spectroscopy*, 2015, 69(8): 984.
- [12] Wang Jinmei, Tang Pengfei, Zheng Peichao, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(10): 1925.

Ca and Mg Analysis in Solution by Solution Cathode Glow Discharge Combined with Standard Addition Method and Background Removal

ZHENG Pei-chao¹, HE Miao¹, WANG Jin-mei^{1*}, WANG Ning-shen¹, LI Wei-qi¹, LUO Yuan-jiang¹, DONG Da-ming², ZHENG Kun-peng¹, YAN Bo-wen¹

1. Chongqing Municipal Level Key Laboratory of Photoelectronic Information Sensing and Transmitting Technology, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China
2. Beijing Key Laboratory of Digital Plant, National Engineering Research Center for Information Technology in Agriculture, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China

Abstract Solution cathode glow discharge atmosphere emission spectrometry (SCGD-AES) is affected by the matrix effect in aqueous solution. Moreover, actual water contains many elements and the components are relatively complex, which makes matrix effect more serious and leads to a decrease in accuracy of metal element concentration prediction. In order to reduce matrix effect of aqueous solution in SCGD-AES, quantitative analysis methods are often used to analyze metal elements. Among these methods, standard addition method is especially suitable for the situation that matrix effect or interfering substance is relatively significant. However, standard addition method is vulnerable to background interference, resulting in the error of results. Therefore, the background interference must be eliminated before standard addition method is carried out. The simplest method to eliminate the interference is off-peak correction method, which deduces the background intensity value measured at the left and right of the linear peak, so as to eliminate the background interference. Wavelet transform method is also applicable to eliminate background interference and it is universal. This method is applied to multi-scale stratification of wavelet, and then the low-frequency coefficient of wavelet is processed to obtain the corrected data. Here, Ca and Mg content in solution were predicted by off-peak correction and wavelet transform method based on standard addition method in a homemade SCGD-AES system. For the traditional standard addition method, the relative error of the Ca samples with concentrations of 5, 10 and 20 mg · L⁻¹ were measured as 157.0%, 105.1% and 47.0%, respectively. The REs of Mg in the three groups of samples were 20.1%, 3.1% and 2.8%, respectively. However, when the standard addition method and off-peak correction were combined, REs of Ca were reduced to 15.4%, -8.8% and 3.3%, and REs of Mg were reduced to 14.5%, 0.1% and 0.8%, respectively. When standard addition method by wavelet transform to eliminate background interference was employed, REs of Ca decreased to 13.2%, -7.6% and -1.4% respectively, and REs of Mg decreased to 13.4%, -0.4% and 0.5% respectively. The experimental results show that the accuracy of Ca and Mg measurement is significantly improved by off-peak and wavelet transform method. The two methods can effectively eliminate background interference, reduce matrix effect and improve the prediction accuracy.

The wavelet transform combined with standard addition method can be used for various background correction occasions, without selecting appropriate background correction points, and the prediction accuracy is higher, which has advantages compared with off-peak correction method.

Keywords SCGD-AES; Metal element detection; Standard addition method

(Received Nov. 14, 2018; accepted Mar. 4, 2019)

* Corresponding author