

明胶水凝胶固化方法的水体中铜元素 LIBS 检测研究

李倩, 韩艳丽, 宁日波, 袁备, 王浩楠, 徐送宁*

沈阳理工大学理学院, 辽宁 沈阳 110159

摘要 水污染已是当今世界最严重的环境问题之一, 如何提高水体重金属污染检测灵敏度、降低检测限、减少样品预处理程序、实现原位分析等已成为科研工作关注的热点。基于明胶水凝胶固化方法开展了 CuSO_4 溶液中 Cu 元素的激光诱导击穿光谱(LIBS)检测研究。采用 Nd:YAG 激光器(输出波长 1064 nm, 脉宽 8 ns)作为激光光源, 将明胶与 CuSO_4 溶液混合并通过加热、搅拌、老化等操作将 CuSO_4 溶液制成凝胶状固体, 选取 Cu I 324.7 nm 和 Cu I 327.4 nm 作为分析谱线, 通过研究铜等离子体光谱强度随明胶与 CuSO_4 溶液质量比例的变化关系, 获得了明胶 CuSO_4 溶液质量比例为 2.5% 的最佳实验条件, 与直采 CuSO_4 溶液相比 Cu I 324.7 nm 和 Cu I 327.4 nm 的光谱强度分别增加了 2.26 和 2.11 倍, 信背比分别增强了 190.74 和 318.77 倍。在明胶与 CuSO_4 质量分数比为 2.5% 的最佳实验条件下, 制备了 Cu^{2+} 浓度分别为 8, 12, 16, 24, 48 和 64 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 标准溶液的明胶凝胶样品, 分别采用 100, 80 和 60 mJ 激光能量对制备的 6 种浓度的 CuSO_4 标准溶液的明胶凝胶样品进行 LIBS 检测分析, 建立了分析线 Cu I 324.7 nm 和 Cu I 327.4 nm 的定标曲线。在激光能量 100, 80 和 60 mJ 下, Cu I 324.7 nm 的线性拟合系数 R^2 分别为 0.999, 0.989, 0.984, 检测限分别为 0.30, 0.66 和 6.37 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Cu I 327.4 nm 的线性拟合系数 R^2 分别为 0.997, 0.973 和 0.956, 检测限分别为 0.45, 0.88 和 10.20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。研究表明: 明胶水凝胶固化方法能够增强 CuSO_4 溶液中铜元素 LIBS 光谱强度, 有效提高了 LIBS 在水体重金属检测中的灵敏度, 减低了检测限。分析线 Cu I 324.7 nm 线性拟合系数和检测限均优于 Cu I 327.4 nm, 检测限和线性拟合系数随激光能量的增加改善程度增强, 在激光能量 100 mJ 时, Cu I 324.7 nm 的定标曲线的线性拟合系数 R^2 为 0.999, 检测限为 0.30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到了富集方法的检测水平。明胶水凝胶固化方法样品制备程序简单, 未引入污染元素, 为 LIBS 技术应用于水体重金属污染检测提供了一种新方法。

关键词 激光诱导击穿光谱; 明胶; 水凝胶固化; 检测限

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1537-06

引言

水在人类正常的生产生活中起着不可替代的作用, 随着工业化进程的加快, 水污染已成为当今世界最严重的环境问题之一。水体重金属污染因其富集和不可降解的性质, 直接危害人类的健康和经济的可持续发展, 因而水体重金属污染检测成为全世界科研工作研究热点。现常见的检测手段虽然灵敏度高, 检测限低, 但实验装置昂贵、体积大、样品预处理程序复杂、难以实现原位分析。激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)是利用聚焦高功率密

脉冲激光照射于物质上, 产生瞬间等离子体, 并对辐射出的元素特征谱线进行定性及定量分析的元素发射光谱技术。由于其成本低, 结构紧凑、不需要或很少的样品制备、分析快速、操作简单易于实现现场分析的优势在合金成分分析^[1]、土壤污染物检测^[2]、医药分析^[3]、文物考古^[4]等固相基质元素分析领域得到了广泛应用。

与固相基质不同, LIBS 在液相基质的元素分析中遇到了一些困难, 如产生气泡、液体飞溅、等离子体寿命短等, 从而影响了分析性能和实验的可重复性。为了克服上述缺点, LIBS 研究人员提出了以下几种改进方法: 一是通过增加重新激发或进样实验装置, 如: 双脉冲^[5]、射流装置^[6, 7]、雾

收稿日期: 2020-04-10, 修订日期: 2020-08-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(61378042, 61705145), 辽宁省教育厅青年科技人才“育苗”项目(LG201925), 沈阳理工大学科研创新团队建设计划项目资助

作者简介: 李倩, 1983年生, 沈阳理工大学理学院讲师 e-mail: liqian198331@163.com

* 通讯作者 e-mail: xsn_201309@126.com

化装置^[8]、微液滴分配装置^[9]等。这些方法不仅增加了实验的复杂性程度,同时双脉冲仅限于测量中得到高浓度的样品;射流、雾化微液滴分配器等装置由于装置容易堵塞且清洗过程繁复限制了原位分析。二是将溶液速冻为固态^[10],由于样品在室温下物理性质不稳定使得 LIBS 测量的准确性难以保证。三是渗透性材料载体富集法,常用的富集材料有滤纸^[11]、木片^[12]、蒙脱石^[13]、脱水碳^[14]、螯合树脂^[15]等,这些材料存在基体本身含有杂质元素较多、制备程序复杂和样品均一性差等缺点。为了充分发挥 LIBS 技术的优势,寻找一种成本低、制备方法简单的转换材料成为 LIBS 技术在水体重金属污染物检测中的一个重要突破口。

利用明胶水溶液的热可逆凝胶性,热的明胶水溶液冷却后形成可逆性物理凝胶,基于明胶水凝胶固化方法对硫酸铜溶液中的铜元素进行 LIBS 检测。明胶水凝胶固化方法克服了激光与液体表面耦合差液体飞溅和表面冲击波缺点,从而提高 LIBS 检测的灵敏度,且制备方法简单、样品均一性好、固化材料廉价易得、室温下物理性质稳定、操作简单、不需要增加实验装置,从而提高了表面的均匀性、实验结果的可重复性。本工作主要研究铜等离子体谱线强度随明胶与硫酸铜溶液质量比例的变化关系,获得最佳的明胶硫酸铜溶液质量比例,在最佳的明胶硫酸铜溶液质量分数比条件下,研究激光诱导击穿水体中铜元素的光谱特性与检测限,与其他研究结果相比较,分析明胶水凝胶固化方法在水体重金属检测分析中的优势。

1 实验部分

1.1 装置

明胶水凝胶激光诱导击穿光谱实验装置如图 1 所示,采用调 Q 脉冲 Nd:YAG 激光器作为激光光源,输出波长 1 064 nm,脉宽 8 ns,重复频率 3 Hz。通过衰减器控制能量,激光束经石英透镜 Lens($f=100$ mm)聚焦到明胶水凝胶样品表面。将样品固定在三维位移平台上并调整,使得每个激光脉冲作用在明胶水凝胶样品表面的不同位置,激发产生的等离子体辐射光由 Andor 收光装置收集,通过光纤耦合到光谱仪(Andor, SR-750-A-R spectrometer),收光狭缝宽度为 0.06 mm,光栅密度为 $1\ 800\ \text{l}\cdot\text{mm}^{-1}$ 。使用 ICCD(Andor, iStar DH3)触发激光器同时对光谱仪分光信号进行处理,采

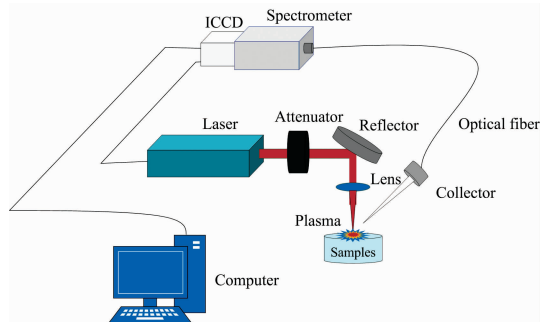


图 1 LIBS 实验装置图

Fig. 1 LIBS experimental setup

集门宽 $30\ \mu\text{s}$ 。Andor Solis 系统增益为 1 500,对 LIBS 激发的光谱进行采集及降噪处理。

1.2 样品制备

实验所用吉利丁片购于青海益洁生物工程有限公司,蛋白质含量 83.8%,钠含量 0.218%。吉利丁又称明胶,是一种由不同长度聚合物链组成的混合物,是食品中常见的增稠剂和分散剂。凝胶性是明胶的最主要的特征之一,热的明胶水溶液在冷却后会形成物理凝胶。实验以化学分析纯硫酸铜为化合物溶质,加入去离子水配置成浓度为 $512\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液,逐步稀释以取得不同浓度的 Cu 的标准溶液。将 200 mL 的硫酸铜溶液倒入烧杯中,加入一定量明胶,静置 6 min,烧杯放入超声波清洗机中,温度 $50\ ^\circ\text{C}$,超声波持续振动 15 min,取出烧杯后用玻璃棒将吉利丁硫酸铜混合溶液搅拌均匀,并量取 50 mL 混合溶液倒入高 2.5 cm、直径 5.5 cm 的聚苯乙烯容器中,在温度 $10\sim 15\ ^\circ\text{C}$ 下静置 12 h,形成表面光滑均匀介于液体与固体之间的凝胶固体。

2 结果与讨论

2.1 分析线的选取

实验中 Nd:YAG 激光器脉冲能量控制为 100 mJ,延迟时间 $3.4\ \mu\text{s}$ 。明胶质量分数为 2.5% 的铜离子浓度为 $64\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸铜溶液和去离子水固化光谱对比如图 2 所示。

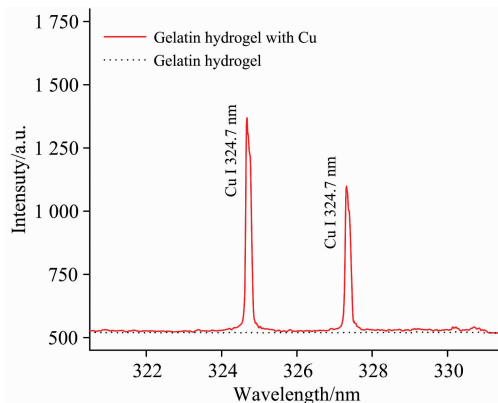


图 2 铜溶液凝胶与水溶液凝胶对比图

Fig. 2 Spectral comparison of copper solution gel and aqueous gel

从图 2 可以看出,铜元素对应的特征谱线 Cu I 324.7 nm 和 Cu I 327.4 nm 谱线强度较高,且几乎不受明胶基体本身干扰,所以在实验中选择这两条谱线作为铜元素含量分析谱线。

2.2 明胶浓度对光谱强度的影响

当明胶与溶液的比例足够大时,低温下老化一定时间后明胶水溶液即转变为凝胶。明胶与液体样品的含量对凝胶强度有很大影响,过低的明胶与溶液比例会削弱凝胶强度,导致液体飞溅和等离子猝灭,而过高的明胶与溶液比例提高凝胶强度的同时也提高了凝胶化温度,导致凝胶的击穿阈值提高,因此明胶与溶液的比例将影响激光烧蚀率和光谱强度。

在激光能量为 100 mJ、铜离子浓度为 $64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、延时 $3.4 \mu\text{s}$ 的实验条件下,用 Cu I 324.7 nm 和 Cu I 327.4 nm 两条分析线数据结果对明胶与液体样品的混合比例进行优化。分别选取明胶与溶液的比例含量为 1.25%, 2.50%, 3.75% 和 5.00% 进行实验,获得了明胶与溶液比例对光谱强度的影响曲线,如图 3 所示。

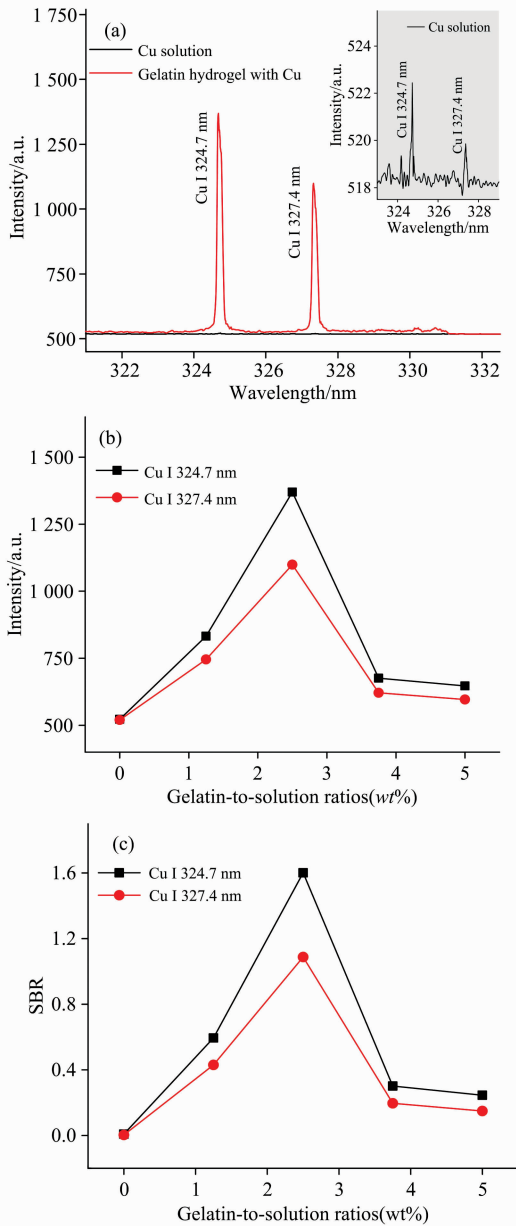


图 3 明胶浓度对光谱强度的影响

(a): 加明胶(2.5%)前后光谱对比图;

(b): Cu 特征谱线强度随明胶质量分数的变化;

(c): Cu 特征谱线 SBR 随明胶质量分数的变化

Fig. 3 Effect of gelatin concentration on spectral intensity

(a): Comparison of spectra before and after adding gelatin (2.5%);

(b): Change of Cu characteristic spectral line intensity with gelatin

mass fraction; (c): Change of Cu characteristic line SBR with gelatin mass fraction

直采硫酸铜溶液与投放质量分数为 2.5% 固化铜原子特征谱线强度对比如图 3(a) 所示, 由图可见采用明胶固化明显提高了铜原子光谱强度和信背比, 其中 Cu I 324.7 nm 光谱强度增强了 2.62 倍, 信背比增加了 190.74 倍, Cu I 327.4 nm 光谱强度增强了 2.11 倍, 信背比增加了 318.77 倍。明胶水凝胶固化方法可以显著提高铜元素等离子体光谱发射强度主要原因在于是: 采用直采方式检测, 液体环境致使等离子体温度降低、等离子体猝灭, 同时高能激光击穿液体样品时, 随之产生的水蒸气在液体表面上方迅速液化形成的液滴也会散射和吸收掉一部分激光能量和等离子体辐射。而采用明胶水凝胶方法, 将原有的液体环境改变为固体环境, 有效解决了等离子体温度低和等离子体猝灭对等离子体发射强度的影响, 且由于明胶的亲水性, 降低了水蒸气液化成小液滴对激光和等离子体辐射散射和吸收的可能性。

明胶与溶液比例与光谱强度和信背比的关系如图 3(b) 和 (c) 所示。从图中可以看出, 当明胶含量在 0~2.5% 时光谱强度和信背比随明胶含量的增加而迅速增加, 在含量为 2.5% 时达到最大, 随着明胶含量继续增加光谱强度和信背比逐渐减小。原因在于随着溶液中明胶含量的逐步增加, 明胶硫酸铜溶液逐渐增稠, 逐步减弱了等离子体温度低、等离子体猝灭、水蒸气散射激光能量等原因对水溶液中等离子体激发效果的影响, 有效提高了等离子体光谱发射强度。当明胶含量达到 2.5% 时完全转化为固体, 完成了由液体环境到固体环境的转变, 使得光谱强度和信背比增加达到峰值。由于明胶溶液的凝胶化温度随着明胶溶液中明胶的质量分数的增加而升高, 因此继续增加明胶浓度, 使明胶溶液的凝胶化温度上升, 相同的激光能量作用下样品的烧蚀量降低, 光谱强度和信背比也因此降低。通过对明胶浓度的优化表明, 明胶质量分数为 2.5% 是凝胶的最佳条件。

2.3 不同能量下铜元素的检测限

采用明胶水凝胶固化方法, 以明胶质量分数 2.5% 为凝胶条件, 按照 1.2 所述制备方法, 分别制备了 6 种浓度 (8, 12, 16, 24, 48 和 $64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 硫酸铜标准溶液的明胶凝胶样品。在延迟时间为 $3.4 \mu\text{s}$ 的条件下, 分别采用 100, 80 和 60 mJ 的激光能量对制备的 6 种浓度的硫酸铜标准溶液进行 LIBS 检测, 为了降低因实验环境等原因给实验结果造成的误差, 在同一实验条件下通过调节三维位移平台改变样品位置, 使得每次激光脉冲作用于样品的不同位置, 重复测量 50 次, 剔除异常数据, 筛选出光谱平均值附近比较平稳的光谱进行平均后的结果作为同一条件下的光谱数据, 两条分析线 Cu I 324.7 nm 和 Cu I 327.4 nm 所建立的定标曲线如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 激光能量为 100 mJ 时, 铜特征谱线强度与浓度的线性关系良好, Cu I 324.7 nm 的线性拟合系数达 0.999, Cu I 327.4 nm 的线性拟合系数达 0.997。这表明明胶水凝胶法应用于 LIBS 液体样品分析时具有良好的校准曲线线性。随着激光能量的增加, 线性拟合系数增加, 检测限降低, 其主要原因在于随着激光能量的增加, 样品的烧蚀量增加, 样品烧蚀程度稳定, 另外, 离子强度也是影响明胶水凝胶凝胶化温度的重要因素之一; 在能量较低时, 激光能

量不足以克服离子强度对明胶水凝胶凝胶化温度微小变化的影响,导致谱线强度与浓度的线性关系减弱。所以在用明胶水凝胶方法检测水体中重金属元素时,可以适当的提高激光能量以保证灵敏度改善检测限。

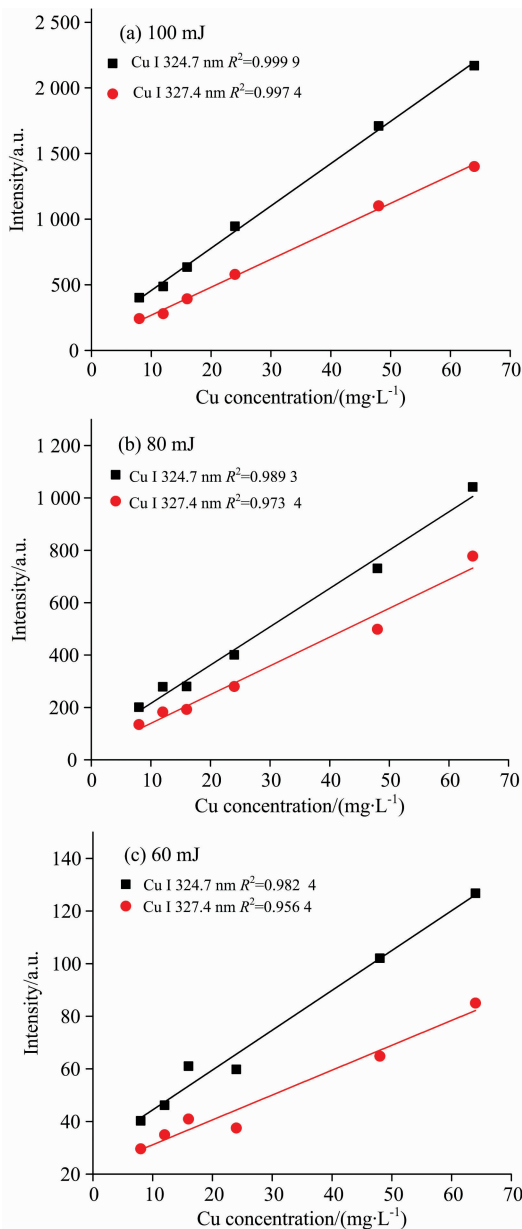


图 4 不同激光脉冲能量下铜元素定标曲线
Fig. 4 Calibration curve for Cu spectral lines at different laser pulse energies

根据 ICPAC 定义,检测限(limit of detection, LOD)的计算公式为^[16]

$$\text{LOD} = 3\sigma/S \quad (1)$$

其中 σ 为光谱背景的标准偏差, S 为定标曲线的斜率,具体数据列于表 1 中。

由表 1 可以看出,随着激光能量的降低,铜元素的两条分析线 Cu I 324.7 nm 和 Cu I 327.4 nm 的线性拟合系数 R^2 减少,检测限 LOD 数值增大。在相同的能量下, Cu I

324.7 nm 线性拟合系数高于 Cu I 327.4 nm,检测限低于 Cu I 327.4 nm。这两条分析线对应的谱线能级变化参数由表 2 给出,这两条分析线均是铜原子被激发后由原子组态 $3d^{10}4p$ 向 $3d^{10}4s$ 跃迁产生的谱线,分别由 $4p(J=3/2, 1/2)$ 向 $4s(J=1/2)$ 跃迁产生,其轨道角动量相同但总角动量不同,跃迁概率 A_{ki} 分别为 1.40×10^8 和 $1.38 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, Cu I 324.7 nm 的总角动量和能级跃迁概率均大于 Cu I 327.4 nm,总角动量和能级跃迁概率大的等离子体辐射强度高,因此 LIBS 分析时优先选取 Cu I 324.7 nm。

表 1 不同激光能量下铜元素的检测限
Table 1 Detection limits of copper at different laser pulse energies

能量 /mJ	谱线/nm	拟合系数 R^2	LOD / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
100	Cu I 324.7	0.999	0.30
	Cu I 327.4	0.997	0.45
80	Cu I 324.7	0.989	0.66
	Cu I 327.4	0.973	0.88
60	Cu I 324.7	0.984	6.37
	Cu I 327.4	0.956	10.20

表 2 Cu(I) 谱线能级参数

Table 2 Spectral parameters of the Cu(I) lines

λ/nm	Conf	J	$A_{ki}/(10^8 \text{ s}^{-1})$
324.7	$3d^{10}4p-3d^{10}4s$	3/2	1.40
327.4	$3d^{10}4p-3d^{10}4s$	1/2	1.38

2.4 不同检测方法检测限对比分析

LIBS 相关工作通过不同方式对水体中的铜元素进行检测并给出了检测限,通过文献的查阅获得射流、速冻、预富集、聚丙烯酸钠固化方法和明胶水凝胶方法与 LIBS 相结合测定液体样品中 Cu I 324.7 nm 的检测限如表 3 所示。对比表 3 中检测限数据可以看出,采用本方法检测水体中的铜元素,在不增加实验装置的情况下操作简便,成本低、样品预处理程序简单,该方法应用于水体重金属检测,其检测限可以达到富集方法的检测水平。虽然相较于螯合树脂富集方法的检测限还有一定差距,但明胶水凝胶固化方制样方法简单、样品均一性好、固化材料廉价易得。明胶水凝胶固

表 3 不同方法检测限对比

Table 3 Comparison of detection limits

谱线/nm	方法	LOD/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	文献
Cu I 324.7	射流	5.62	[6]
Cu I 324.7	冷冻	2.30	[10]
Cu I 324.7	滤纸富集	0.29	[11]
Cu I 324.7	脱水碳富集	0.77	[14]
Cu I 324.7	螯合树脂富集	0.03	[15]
Cu I 324.7	聚丙烯酸钠水凝胶	4.69	[17]
Cu I 324.7	明胶水凝胶	0.30	本研究

化的方法结合 LIBS 技术为水体重金属检测提供了一种新型、简便、低成本、灵敏度高的检测方法。

3 结 论

采用明胶水凝胶固化方法对硫酸铜溶液中的铜元素开展 LIBS 检测研究, 实验用 LIBS 对明胶与溶液比例进行优化, 得到最佳的明胶硫酸铜溶液质量比例为 2.5%。在优化条件下, 分别采用 100, 80 和 60 mJ 的激光能量对硫酸铜溶液中

的铜元素进行了定量分析, 在激光能量 100 mJ 时, Cu I 324.7 nm 的定标曲线线性相关度 R^2 达 0.999, 检测限为 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到了富集方法的检测水平。在 LIBS 检测中采用明胶水凝胶固化方法制备样品, 能够有效克服激光烧蚀过程中样品表面波动, 液体飞溅等缺点, 从而增强了 LIBS 信号, 充分发挥了 LIBS 技术操作简单、结构紧凑的优点又实现了原位分析。明胶原料便宜易得, 明胶水凝胶固化样品制备方法为 LIBS 技术应用于水体重金属污染检测提供了一种新方法。

References

- [1] WU Shao-bo, YE Lian-hui(吴少波, 叶连慧). Chinese Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报), 2014, 35(3): 670.
- [2] DUAN Wen-zhao, XU Song-ning, NING Ri-bo, et al(段文钊, 徐送宁, 宁日波, 等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2016, 53: 023003.
- [3] LIU Xiao-na, WU Zhi-sheng, QIAO Yan-jiang(刘晓娜, 吴志生, 乔延江). World Chinese Medicine(世界中医药), 2013, 8(11): 1269.
- [4] YAN Hong-tao, CHANG Zheng(阎宏涛, 昌 征). Relics and Museology(文博), 2009, (6): 229.
- [5] LI Wen-ping, ZHOU Wei-dong(李文平, 周卫东). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2019, 46(9): 0911003.
- [6] SONG Chao, ZHANG Ya-wei, GAO Xun(宋 超, 张亚维, 高 勋). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(6): 1885.
- [7] Yaroshchik P, Morrison R J S, Body D, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005, 60(7-8): 986.
- [8] ZHU Guang-zheng, GUO Lian-bo, HAO Zhong-qi, et al(朱光正, 郭连波, 郝中骥, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2015, 64(2): 024212.
- [9] Cahoon E M, Almirall J R. Analytical Chemistry, 2012, 84(5): 2239.
- [10] Sobral H, Sanginés R, Trujillo-Vázquez A. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 78: 62.
- [11] Xin J S, Zhong S L, Hou H M, et al. Applied Spectroscopy, 2014, 68(9): 1039.
- [12] Sawaf S, Tawfik W. Optoelectron. Advanced Materials, 2014, 8(5-6) 414.
- [13] WU Qing-feng, SHI Jun, HUANG Da, et al(吴青峰, 石 俊, 黄 达, 等). Laser Journal(激光杂志), 2017, 38(4): 21.
- [14] Niu G H, Shi Q, Xu M J, et al. Applied Spectroscopy, 2015, 69(10): 1190.
- [15] ZHENG Pei-chao, LI Qian-yu, WANG Jin-mei, et al(郑培超, 李倩雨, 王金梅, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2019, 46(8): 0811001.
- [16] Lin Q, Wei Z, Xu M, et al. RSC Advances, 2014, 4(28): 14392.
- [17] Lin Q, Bian F, Wei Z, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(7): 1412.

LIBS Detection of Copper in Water Based on Gelatin Hydrogel Curing Method

LI Qian, HAN Yan-li, NING Ri-bo, YUAN Bei, WANG Hao-nan, XU Song-ning*

School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China

Abstract Water pollution has become one of the most serious environmental problems in the world nowadays. Improving the detection sensitivity in water pollution, minimizing the limit of detection, reducing the sample pretreatment procedures, and achieving in-situ analysis have become a focus of scientific research. In this paper, a new gelatin hydrogel curing method was presented, the concentration of Cu in CuSO_4 solution was analyzed by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) based on this method. A Nd:YAG laser (output wavelength: 1064 nm, pulse width: 8 ns) was used as the laser source. The gelatin was mixed with CuSO_4 solution, and then the mixture was made into a gel-like solid by heating, stirring, aging, etc. Cu I 324.7 nm and Cu I 327.4 nm was selected as the analytical spectral lines. The optimal experimental conditions with 2.5% mass of gelatin CuSO_4 solution were obtained by analyzing the relationship between the mass ratio of CuSO_4 solution and the spectral intensity. Compared with the direct analysis method, the spectral intensity of Cu I 324.7 nm and Cu I 327.4 nm increased by 2.26 and 2.11 times, and the signal-to-back ratio was enhanced by 190.74 and 318.77 times, respectively. Under the optimal

experimental conditions, gelatin gel samples of CuSO_4 standard solutions with Cu^{2+} concentration of 8, 12, 16, 24, 48, and 64 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ were prepared, the LIBS spectrum was obtained and analyzed on the 6 gelatin gel samples with the energy of 60 mJ/80 mJ/100 mJ, calibration curves of analytical lines were established. At the energy of 100, 80 and 60 mJ, the linear fitting coefficient R^2 of Cu I 324.7 nm are 0.999/0.989/0.984, and the limit of detection are 0.30, 0.66 and 6.37 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively; The linear fitting coefficient R^2 of Cu I 327.4 nm were 0.997/0.973/0.956, and the limit of detection were 0.45, 0.88 and 10.20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The results show that the LIBS spectral intensity of the copper element in the CuSO_4 solution can be enhanced with the gelatin hydrogel curing method. The LIBS sensitivity in water pollution can be improved effectively. The limit of detection can also be reduced significantly. The linear fitting coefficient R^2 and the limit of detection at Cu I 324.7 nm are better than those at Cu I 327.4 nm. The linear fitting coefficient R^2 and limit of detection increase with the laser energy enhancement. The linear fitting coefficient R^2 with the calibration curve of Cu I 324.7 nm was 0.999, and limit of detection was 0.30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ at 100 mJ, which reached the detection level of the enrichment method. The gelatin hydrogel curing method with simple sample preparation procedure and without contaminating elements, provides a new method for the application of LIBS technology in the detection of water pollution.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Gelatin; Hydrogel curing; Limit of detection

(Received Apr. 10, 2020; accepted Aug. 21, 2020)

* Corresponding author

敬告读者——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpfx.com)“在线期刊”栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文,读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文,欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容;并陆续刊出自 2004 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1 日。

《光谱学与光谱分析》期刊社