

内定标法水中 Cr 元素 LIBS 定量分析

胡慧琴, 黄 林, 姚明印, 何秀文, 杨 平, 刘木华, 林金龙, 欧阳静怡

(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:以提高激光诱导击穿光谱(LIBS)技术精准检测水体中的重金属元素 Cr 为目的,对实验室配制的 7 种不同质量浓度的含铬(Cr)水溶液采用护肤棉进行富集,并对自然晾干后的护肤棉进行 LIBS 试验。首先对试验参数进行了优化并确定 425.43 nm 为 Cr 的特征分析谱线。选择护肤棉中固有的钙(Ca)元素作为内定标元素,其特征谱线为 422.67 nm。分别采用内定标法和直接定标法进行定量分析,取其中的五个样品建立定量分析模型,并利用另外的两个样品验证模型的准确性,得出拟合曲线的线性相关系数分别为 0.99614、0.73655,两个验证样品的相对误差值分别为 11.38%、4.84% 和 64.66%、11.58%;内定标法 LIBS 的检出限为 5.27 $\mu\text{g/mL}$,优于之前滤纸富集的 6.06 $\mu\text{g/mL}$ 。试验结果表明以护肤棉为吸附基质结合内定标法能提高 LIBS 检测水体 Cr 元素的准确性、并能降低检出限。

关键词:激光诱导击穿光谱;护肤棉富集;水;Cr;定量分析

中图分类号:TN249 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2015.01.007

Quantitative analysis of Cr in water by LIBS based on internal calibration method

HU Hui-qin, HUANG Lin, YAO Ming-yin, HE Xiu-wen, YANG Ping

LIU Mu-hua, LIN Jin-long, OUYANG Jing-yi

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

Abstract: In order to improve detection accuracy of heavy metal Cr in water by the laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), 7 kinds of different concentrations of chromium (Cr) water solution were prepared and enriched by the skin cotton, and then the cotton after drying was detected by LIBS. The experimental parameters were optimized, and 425.43 nm was determined as the Cr feature analysis spectral line. The natural calcium (Ca) element in the skin care cotton was chosen as internal calibration element, its feature spectral line is 422.67 nm. Internal calibration method and calibration method were used for quantitative analysis, and the quantitative analysis model was established for five samples, and then the another two samples were used to verify the accuracy of the model. The obtained linear correlation coefficients of the fitting curve are 0.99614 and 0.73655 respectively, and the relative errors of two validated samples are 11.38%, 4.84% and 64.66%, 11.58%; LIBS detection limit is 5.27 $\mu\text{g/mL}$ by internal calibration method, and it is better than detection limit 6.06 $\mu\text{g/mL}$ by filter paper enrichment. Experimental results show that the skin cotton as adsorption matrix combined with internal calibration method can improve the accuracy of LIBS in detecting Cr elements in water, and can reduce the detection limit.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy; skin care cotton enrichment; water; Cr; quantitative analysis

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 31271612);江西省教育厅科技计划项目(No. GJJ10661);江西省学术带头人计划项目(No. 09004004);江西省教育厅科技计划项目(No. GJJ11089)资助。

作者简介:胡慧琴(1991-),女,硕士研究生,主要从事农产品及其产地光学无损检测技术方面的研究。E-mail:1207893443@qq.com

通讯作者:姚明印(1980-),女,副教授,博士,主要从事环境污染光学无损检测方面的研究工作。E-mail:mingyin800@126.com

收稿日期:2014-05-04;**修订日期:**2014-05-27

1 引言

随着人类经济的发展,排放到水体中的重金属日益增多。重金属在水体中积累,可通过食物链直接或间接地影响人类的健康。其中,铬(Cr)是一种污染性重金属元素的典型代表,可引起人体中毒,长期饮用含铬的水可引起人体内部组织的损坏,甚至致癌。因此,加强对水体中重金属 Cr 元素的检测十分必要。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种全新的物质元素分析方法,其基本原理是基于高功率脉冲激光与物质相互作用产生瞬态等离子体,通过分析等离子体发射光谱中分子、原子、离子特征谱线,实现对待测物定性或定量分析的一种光谱技术。LIBS 技术无需对样品预处理、检测对象多元化(固体^[1-2]、液体^[3-5]、气体^[6]等)且可对多种成分同时分析,尤其可实现对微量金属元素的快速、无接触的原位检测。

运用 LIBS 对水体样品进行直接检测时,由于水的溅射、液面波纹扰动等因素影响光谱质量,克服这一问题的有效手段之一是转化液体为固体。王春龙等^[7]采用石墨富集的方法对水中痕量铅元素进行了检测,提高了分析元素检测的稳定性和检测限;朱德华等^[8]以吸水纸为吸附基体对水体中的钙、镁元素进行了检测,提高了分析元素的检测灵敏度;修俊山等^[9]以滤纸为基质定量分析了水溶液中的铅,检测灵敏度得到了很大的提高。

国内外学者在 LIBS 检测水质污染方面的研究给我们提供了很好的理论和技术的支持,但以上研究并没有真正应用于水体重金属在线监测领域。考虑到野外现场检测时对设备可操作性、便携性的要求,转化液体样品到固体基质上不失为一种可行的措施。鉴于天然护肤棉(100%天然棉花、纯植物材质)由木浆制成,外表平整、没有酸碱等有害杂质、富集性能好、价格便宜并可直接使用。为此,在前期试验研究基础上,提出转化液体样品到护肤棉上进行富集,再利用 LIBS 方法对富集后的样品进行快速检测,以探索该方法对水体重金属元素检测的可行性。

2 试验部分

2.1 样品制备

以去离子水为母液,根据国家标准《化学试剂杂质测定用标准溶液的制备-2002,GB/T 602-2002》,用精密电子天平(上海上平仪器有限公司)称取一定量的重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ (汕头市西陇化工厂有限公司,分析纯,≥99.8%),配制质量浓度依次为 15、20、

30、45、50、60、100 $\mu\text{g/mL}$ 的含铬水溶液。为防止护肤棉(金秀丽,100片装)被击穿,本试验采用两层 58 mm × 50 mm 的护肤棉进行富集。将两层护肤棉放在直径为 85 mm 的培养皿中,依次量取上述含铬水溶液 4 mL 滴在护肤棉表面使其自然风干。

2.2 试验装置

LIBS 试验装置及其工作原理已在研究小组之前的工作中做了详细的说明^[10],装置主要包括:电源和制冷系统、Nd:YAG 型激光器(北京先锋科技公司,中国)、集成 ICCD 的 SR-750 型光谱仪(ANDORTM 公司,England)、DG654 数字脉冲延时发生器(STANFORD RESEARCH SYSTEMS, USA)、SC300 型二维精密旋转平台(北京卓立汉光,中国)、光纤、光纤探头、聚焦透镜、反射镜和计算机。

3 结果与分析

3.1 谱线归属

根据美国 NIST 数据库和试验系统标定的特征波长,Cr 元素的主要特征谱线有:Cr I 425.43 (20000)、Cr I 427.48 (16000)、Cr I 428.97 (10000)、Cr II 283.56 (2500),因为 Cr I 425.43 谱线的相对发射强度最大,因此,选择 425.43 nm 作为 Cr 元素的代表性特征谱线进行分析。图 1 所示是质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的含铬样品在波长 420 ~ 432 nm 的 LIBS 光谱图,可以看出,护肤棉基体中含有丰富的 Ca 元素。

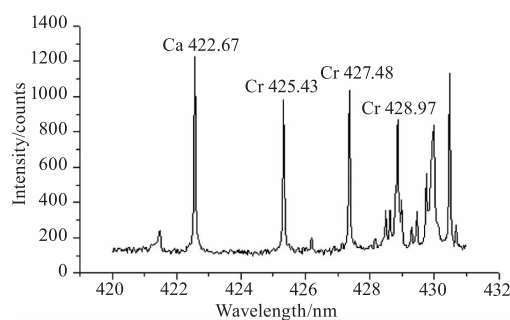


图1 420~432 nm 范围 Cr 和 Ca 的光谱

3.2 系统参数的优化

3.2.1 采集延迟时间的优化

光谱仪对等离子体的采集延迟时间对 LIBS 的分析结果有重要的影响,因此,为了得到更好的检测结果需要对光谱仪的采集延迟时间进行优化。在曝光时间为 0.05 s,频率为 1 Hz,增益为 200,门宽为 10 μs ,激光能量为 90 mJ 的试验条件下,延迟时间在 1.5 ~ 4 μs 范围内对质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的含铬水溶液进行 LIBS 试验,试验所得 Cr I 425.43 的光谱信息和信噪比信息分别如图 2 和表 1 所示。

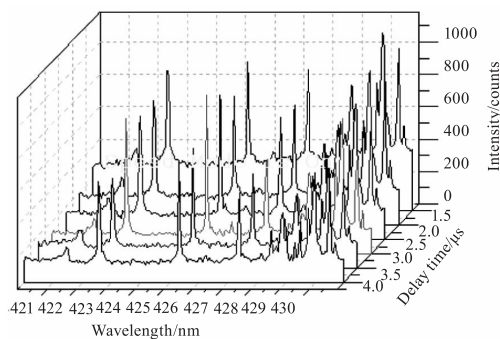


图2 Cr随延迟时间的演化

表1 不同采集延时的 LIBS 光谱信息

采集延时/ μs	强度/counts	信噪比 SNR	相对标准偏差/%
1.5	925.4	1.27	7.48
2	799.6	1.64	9.37
2.5	895.6	2.26	10.03
3	983.2	3.07	7.48
3.5	740.8	1.71	12.78
4	742.4	2.12	9.72

由图2和表1可以看出,在延时时间为1.5 μs 时,能探测到独立的光谱,但噪声信号也很丰富,这是因为等离子体在初期主要以韧致辐射为主辐射出光子,这时探测到的主要是连续噪声信号,导致信噪比(SNR)较低;延时在2 μs 以后噪声信号随着延迟时间的增加噪声信号明显降低,且在延时为3 μs 时被测元素的光谱强度与信噪比均达到最大值,5幅光谱的相对标准偏差(RSD)也在8%以下。因此,选择3 μs 作为最佳采集延迟时间。

3.2.2 采集门宽的优化

光谱仪对等离子体的采集门宽是另一个影响LIBS分析结果的因素,因此,需要对光谱仪的采集门宽进行优化。在曝光时间,频率,增益,激光能量保持不变,取优化后的3 μs 作为采集延迟时间的条件下,门宽在0~14 μs 范围内对质量浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 的含铬水溶液进行LIBS试验,试验的光谱信息和信噪比信息分别如图3和表2所示。

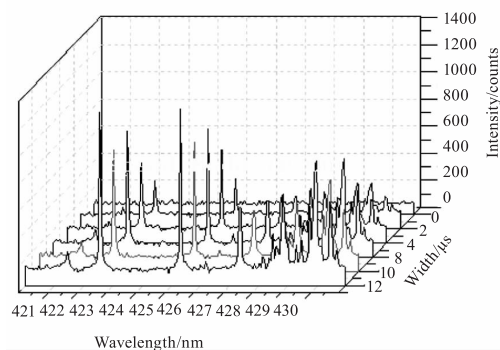


图3 Cr随门宽的演化

表2 不同采集门宽的光谱信息

门宽/ μs	0	2	4	8	10	12
强度/counts	75.4	374	688.8	946.2	961.6	1308
信噪比	0.04	1.44	3.43	3.17	2.76	4.20
相对标准偏差/%	29.78	9.04	5.11	12.00	7.43	17.63

由图3和表2可知,在门宽为0 μs 时采集到的基本都是噪声信号,并且非常不稳定;当门宽在2 μs 以后,随着采集门宽的延长,采集到的等离子体的信号强度和信噪比都逐渐增大;当门宽为4 μs 时,信噪比和RSD值都较好,但是被测元素的光谱强度不大;当门宽为12 μs 时,信噪比达到最大,被测元素的光谱强度也较大,但是RSD值将近达到18%,非常不稳定;而当门宽为10 μs 时,被测元素的光谱强度和信噪比都较大,并且也比较稳定。因此,综合考虑选择10 μs 作为本次试验的最佳采集门宽。

3.2.3 激光能量的优化

激光能量是影响LIBS分析结果的又一个重要因素,因此,需要对激光能量进行优化。保持曝光时间、频率、增益不变,等离子体采集延迟时间和采集门宽选择优化后的3 μs 和10 μs 的条件下,对质量浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 的含Cr水溶液,在激光能量值分别为30、60、90、120、150、180、210、240和270 mJ时进行LIBS试验,试验的光谱信息和信噪比信息分别如图4和表3所示。

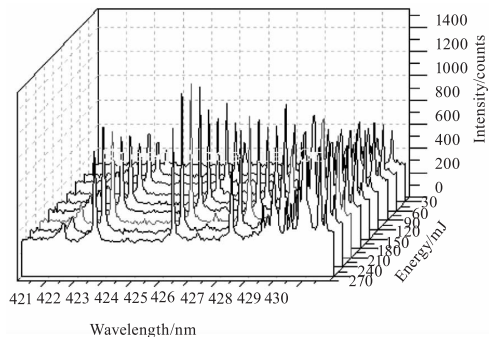


图4 Cr随能量的演化

表3 不同激光能量的光谱信息

能量/mJ	强度/counts	信噪比 SNR	相对标准偏差/%
30	489.6	0.54	9.47
60	726.4	1.00	4.40
90	964.6	1.31	13.95
120	918.6	1.34	10.66
150	1064.2	1.55	9.27
180	1328.2	1.88	8.99
210	1437.2	2.22	9.41
240	1663.2	2.47	14.32
270	1224.6	1.57	12.03

由图4和表3可知,随着激光能量的增加,被测元素的光谱强度和噪声信号强度都随之增加,信噪比也随着呈现相近的趋势,只是在能量为270 mJ时被测元素的光谱强度和信噪比都有所下降;在激光能量为240 mJ时被测元素的光谱强度和信噪比达到到最值,RSD超过了10%;而当激光能量为210 mJ时被测元素的光谱强度和信噪比都较好,并且RSD值也在10%以下。综上所述,选择210 mJ为本次试验的最佳能量值。

3.3 定量分析

在上述优化后的最佳试验参数条件下,对上述的7个样品进行护肤棉富集的LIBS试验。

相对标准偏差(RSD)体现LIBS系统检测水中Cr元素的稳定性,而检测稳定性是检测准确度的前提。试验对每个样品采集5幅光谱,每幅光谱激光击打10次得到,对每个样品的5幅光谱强度值进行RSD分析,结果如表4所示。

表4 五幅光谱的标准偏差

Concentrations ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	15	20	30	45	50	60	100
RSD/%	10.61	2.39	8.81	5.90	7.64	8.09	7.06

由表4可知,采用护肤棉进行富集的稳定性还是较好的,只有15 $\mu\text{g/mL}$ 时RSD值稍微超过了10%,其他质量浓度下RSD值均在10%以下,说明采用护肤棉富集能显著提高检测结果的稳定性。

定量分析时,取其中的15、30、45、60和100 $\mu\text{g/mL}$ 五个样品进行模型建立,20、50 $\mu\text{g/mL}$ 两个浓度样品对模型进行验证。分别采用内定标法和直接定标法对Cr元素进行定量分析比较。选择护肤棉中的固有元素Ca 422.67 nm作为内定标元素,建立的Cr元素浓度与其强度比(内定标,元素Cr与Ca的LIBS强度比)、LIBS强度(直接定标)的关系曲线如图5、图6所示。

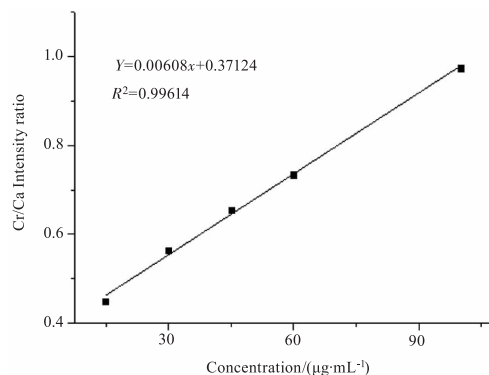


图5 内定标法 Cr 的定标曲线

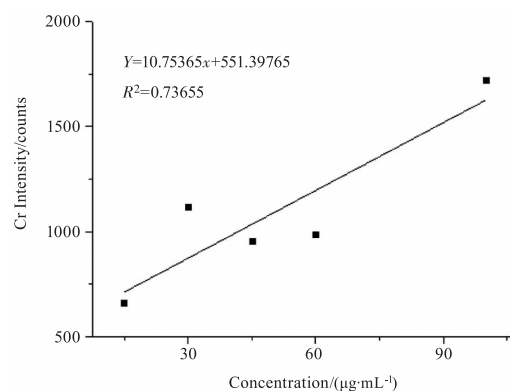


图6 直接定标法 Cr 的定标曲线

其中,拟合曲线的线性相关系数 R^2 分别为0.99614、0.73655,表明采用内定标法比直接定标建立的Cr元素的定标曲线的线性相关性更好。将20、50 $\mu\text{g/mL}$ 两个浓度的强度值依次带入两个模型中进行验证,得出绝对误差的值分别为2.28、2.42和12.93、5.79,相对误差值分别为11.38%、4.84%和64.66%、11.58%,可见采用内定标法的两个验证样品的绝对误差和相对误差均小于直接定标法,说明采用内定标法建立的模型比直接定标建立的模型更可信,并且能明显提高LIBS检测的准确性。

根据检出限(LOD)公式: $\text{LOD} = 3\sigma/S$

式中, σ 为背景信号的标准偏差; S 为定标曲线的斜率。计算得出内定标法拟合后的检出限为5.27 $\mu\text{g/mL}$,比我们课题组之前用滤纸富集双买冲LIBS检测水中Cr的检出限低,说明以护肤棉为吸附基质并结合内定标法能提高LIBS检测水中Cr元素的灵敏度、降低检出限。

4 结论

以护肤棉为基质,运用LIBS技术结合内定标法对实验室配制的7种不同质量浓度的含Cr水溶液进行LIBS试验。首先确定了Cr元素的特征谱线为425.43 nm;其次,在曝光时间为0.05 s、频率为1 Hz、增益为200条件下对试验参数进行了优化,得到等离子体的最佳采集延时为3 μs 、采集门宽为10 μs 、激光能量为210 mJ;采用优化后的试验参数能获得较好的检测稳定性。分别采用内定标法和直接定标法对Cr元素进行定量分析,得出曲线的相关系数 R^2 分别为0.99614、0.73655,并且内定标法模型验证结果准确度更高、检出限更低。试验结果表明在护肤棉富集下,应用LIBS技术结合内定标法检测水中Cr元素是可行的。下一步的工作将进一步优化系统参数和数据处理方法,从而提高检测的准

确度、灵敏度和稳定性,并降低检出限。

参考文献:

- [1] SUN Lanxiang, YU Haibin, CONG Zhibo, et al. Combined with quantitative neural network analysis of Mn steel and Si laser induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Optics, 2010, 30(9): 2757–2765. (in Chinese)
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] ZHANG Xu, YAO Mingyin, LIU Muhua, et al. Quantitative analysis of chromium in apples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Infrared, 2012, 42(5): 495–498. (in Chinese)
张旭, 姚明印, 刘木华, 等. 基于激光诱导击穿光谱定量分析苹果中铬含量[J]. 激光与红外, 2012, 42(5): 495–498.
- [3] 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: Atomic Spectroscopy, 2012, 78: 62–66.
- [4] SHI Huan, ZHAO Nanjing, WANG Chunlong, et al. Study on laser induced breakdown spectroscopy measurements of water trace heavy metal Ni[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2012, 32(1): 25–28. (in Chinese)
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.
- [5] Suyanto, Hery, Rupiasih, Ni Nyoman, et al. Qualitative analysis of Pb liquid sample using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. AIP Conference Proceedings, 2013, 1555(1): 14–16.
- [6] YU L Y, LU J D, CHEN W, et al. Quantitative analysis of atmosphere by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Applied Optics, 2006, 27(2): 147–151.
- [7] WANG Chunrong, LIU Jianguo, ZHAO Nanjing, et al. Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese laser, 2011, 38(11): 1115002–1~1115005–5. (in Chinese)
王春荣, 刘建国, 赵南京, 等. 石墨富集方式下水中痕量元素铅的激光诱导击穿光谱测量[J]. 中国激光, 2011, 38(11): 1115002–1~1115005–5.
- [8] ZU Dehua, NI Xiaowu, CHEN Jianping. Theory analysis and experimental study of laser induced breakdown spectroscopy detection components [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012: 57–64. (in Chinese)
朱德华, 倪晓武, 陈建平. 激光诱导击穿光谱技术检测物质成分的理论应用分析和实验研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012: 57–64.
- [9] XIU Junsan, HOU Huaming, ZHONG Shilie, et al. Quantitative determination of heavy metal element Pb in aqueous solutions by laser induced breakdown spectroscopy using paper slice substrates[J]. Chinese Laser, 2011, 38(8): 0815003–1~0815003–6. (in Chinese)
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): 0815003–1~0815003–6.
- [10] HU Huiqin, HUANG Lin, HE Xiuwen, et al. Comparison of accuracy in detecting Cr in solution by SPLIBS and DPLIBS[J]. Applied Laser, 2014, 34(2): 137–141. (in Chinese)
胡慧琴, 黄林, 何秀文, 等. 单双脉冲 LIBS 对水中 Cr 元素检测精确性能比较[J]. 应用激光, 2014, 34(2): 137–141.