

引用格式:

刘斌, 汪威良, 刘清, 聂俊飞, 马世祥, 郭连波. 基于激光诱导击穿光谱的地下水中 Fe 和 Mn 的检测[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2022, 48(1): 120–124.

LIU B, WANG W L, LIU Q, NIE J F, MA S X, GUO L B. Detection of Fe and Mn in underground water by use of the laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2022, 48(1): 120–124.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



基于激光诱导击穿光谱的地下水中 Fe 和 Mn 的检测

刘斌¹, 汪威良², 刘清¹, 聂俊飞², 马世祥^{3*}, 郭连波²

(1.湖南水利水电职业技术学院水利工程学院, 湖南 长沙 410131; 2.华中科技大学武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074; 3.北京农业智能装备技术研究中心, 北京 100097)

摘要: 采用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术并结合在锌基板上液固转换的样品处理方法, 对标准水溶液样品中 Fe、Mn 进行检测, 并根据标准曲线法建立 Fe、Mn 的定量模型; 再利用所建立的 LIBS 定量模型, 对洞庭湖区地下水实际水样中 Fe、Mn 含量进行检测, 并与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的检测结果进行比较。结果表明: 得到 Fe、Mn 的 LIBS 定标曲线的决定系数均大于 0.98, 相对标准偏差均为 4.3%, 留一交叉验证均方根误差分别为 0.024、0.007 mg/L, Fe、Mn 的检出限分别为 0.028、0.008 mg/L; 采用 LIBS 对洞庭湖地下水实际水样中 Fe、Mn 含量检测的结果与 ICP-MS 的检测结果基本一致, 平均相对误差小于 10%。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 地下水; 铁(Fe); 锰(Mn)

中图分类号: X832.02; O657.38 文献标识码: A 文章编号: 1007-1032(2022)01-0120-05

Detection of Fe and Mn in underground water by use of the laser-induced breakdown spectroscopy

LIU Bin¹, WANG Weiliang², LIU Qing¹, NIE Junfei², MA Shixiang^{3*}, GUO Lianbo²

(1.School of Hydraulic Engineering, Hunan Polytechnic of Water Resources and Electric Power, Changsha, Hunan 410131, China; 2.Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China; 3.National Engineering Research Center of Intelligent Equipment for Agriculture, Beijing 100097, China)

Abstract: In this work, the laser induced breakdown spectroscopy(LIBS) technique, which combined with the sample treatment method of liquid-solid conversion on zinc substrate, was used to detect the Fe and Mn in standard aqueous solution samples, and the quantitative models of Fe and Mn were established according to the standard curve method. The contents of Fe and Mn in groundwater from Dongting Lake area were detected by LIBS quantitative model, and the results were compared with those obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS). The results showed that the determination coefficients of LIBS calibration curves of Fe and Mn were greater than 0.98, and the relative standard deviations were 4.3%. The root-mean-square errors of cross-validation were 0.024 and 0.007 mg/L, and the detection limits of Fe and Mn were 0.028 and 0.008 mg/L, respectively. The average relative error was less than 10% when LIBS was used to detect Fe and Mn in comparison with the ICP-MS.

Keywords: laser induced breakdown spectroscopy; underground water; iron(Fe); manganese(Mn)

收稿日期: 2021-08-25

修回日期: 2022-01-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(62075069); 湖南省水利厅水利科技项目(XSKJ2021000-32)

作者简介: 刘斌(1981—), 男, 湖南新化人, 硕士, 副教授, 主要从事农田灌溉与排水、水质检测和水处理研究, 918339559@qq.com;

*通信作者, 马世祥, 博士, 主要从事激光诱导击穿光谱研究, 1358209307@qq.com

水体中重金属元素超标会带来食品安全问题, 并会危及人体健康。对水体中重金属元素进行检测, 判断其是否超标至关重要^[1]。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术作为一种元素检测技术, 其主要是通过一束高能脉冲激光烧蚀样品表面产生等离子体, 再通过对等离子体的发射光谱进行采集分析, 从而实现元素的定性、定量分析^[2]。由于其具有分析快速、操作方便、制样简单、可全元素分析及检测灵敏等优点被广泛应用于土壤污染、工业制造、水体污染、矿物分析、生物医学等元素分析领域^[3-7]。

在水体检测方面, 由于 LIBS 直接检测液体时存在液体飞溅及等离子体猝灭问题, 导致光谱稳定性变差, 探测灵敏度降低, 通常采取对水溶液进行液固转换等措施, 以消除液体飞溅及等离子体猝灭的影响^[8]。WANG 等^[9]采用分散固相微萃取技术对水中 Ag、Mn、Cr 元素进行富集萃取固化, 并用 LIBS 进行分析, 其测量结果相对标准偏差低于 8.98%。CORTEZ 等^[10]利用环炉预浓缩技术对待测溶液进行预浓缩, 经干燥后在滤纸表面形成含有待测元素的咖啡环, 再对其进行 LIBS 检测, 对溶液中 Na、Fe、Cu 元素的检测灵敏度分别达 0.7、0.4、0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。NIU 等^[11]将待测溶液滴加到激光预处理后的金属靶材表面, 极大地增加了 LIBS 水溶液中元素检测的重复性, 对于 Ni、Cr、Cd 元素的检测灵敏度分别可达 22、19、184 $\mu\text{g}/\text{L}$, 且测量结果相对标准偏差小于 7%。YANG 等^[12]将配制的稀土溶液滴加在贴有圆片滤纸的锌基板上, 然后对撤去滤纸后在锌基板上干燥形成的固体层进行 LIBS 检测, 对 La、Ce、Pr、Nd 元素的检出限分别达 0.85、4.07、2.97、10.98 mg/L 。DE VALLEJUELO 等^[13]则通过 LIBS 分析检测实时收集的城市河流水样中 Pb、Cr、Ni 和 Cu 等有害元素的变化, 结合 K 近邻算法和主成分分析等机器学习方法, 实现极端降雨条件下水质检测及污染来源预测。KANG 等^[14]以木板作为基板滴加配制的 PbCl_2 溶液, 采用 LIBS 技术与激光诱导荧光(LIF)技术联用进行检测并绘制定标曲线, 对 Pb 检出限达到 0.32 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。FANG 等^[15]以环形槽亲水石墨片作为基板, 实现对溶液中重金属粒子的富集, 再使用 LIBS 检测, 对实验室配制溶液中 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 元素的检出限分别达 0.029、0.087、0.012、0.083、0.125、0.049 mg/L , 同时金

属粒子能在环形槽内近似均匀分布。TIAN 等^[16]采用螯合树脂来对溶液中的 Cd 进行富集, 再使用 LIBS 检测, 检出限达 3.6 $\mu\text{g}/\text{L}$, 同时通过酸碱洗涤后的螯合树脂可重复使用, 能有效降低检测成本。

现有研究中对实际水样中重金属元素的 LIBS 技术检测研究较少, 特别是针对水体中元素 Fe、Mn 的 LIBS 技术检测研究更少见。本研究中, 利用标准溶液建立基于 LIBS 光谱数据的定标模型, 对洞庭湖地下水样中 Fe、Mn 含量进行检测, 并与现有标准方法进行对比分析, 旨在为 LIBS 技术在地下水中微量元素的检测研究及应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示。其中, 激光器采用北京镭宝光电技术有限公司生产的 Nimma400 型 Nd:YAG 纳秒脉冲激光器, 波长为 532 nm, 激光频率为 10 Hz, 激光脉宽为 6 ns; 光谱仪采用荷兰 Avantes B.V生产的 AvaSpec-ULS4096CL-EVO 型六通道光纤光谱仪, 光谱采集范围为 190~850 nm, 平均光谱分辨率为 0.07~0.09 nm, 内置的探测器为 CMOS 线性阵列探测器; 时序控制器采用 Stanford Research Systems 生产的 DG645 延迟发生器, 用于实现激光器和光谱仪的触发控制。激光通过焦距 $f=150$ mm 的平凸透镜聚焦于样品表面, 聚焦后产生烧蚀坑的直径约为 100 μm 。采用同轴采集的方式收集光谱。为保证获得最佳光谱信号, 最终选择优化后的试验参数为: 激光脉冲输出能量 90 mJ, 光谱仪采集门宽和延时分别为 2、9 μs 。

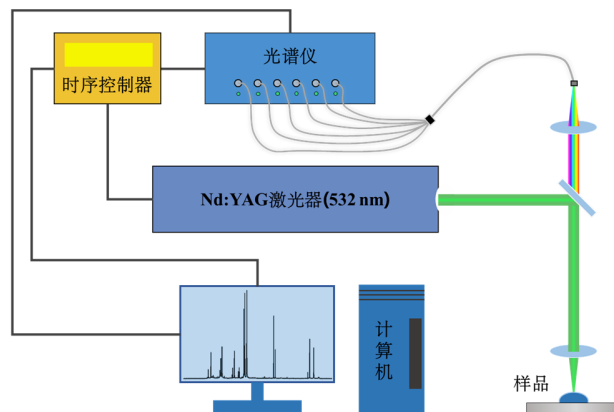


图 1 试验装置组成

Fig.1 The composition of the experimental device

1.2 样品处理

用 FeCl_3 和 MnCl_2 标准粉末样品(购买于上海麦克林生化科技有限公司)配置成不同浓度梯度的Fe、Mn标准溶液(表1)。对配制好的标准溶液进行液态到固态转换,具体的液固转换流程如图2所示。为了提高LIBS技术对于水体检测的灵敏度,在选择基板的过程中主要考虑基板对待测元素是否存在光谱干扰以及是否具有好的增强效果。MA等^[6]研究了不同基板对于光谱增强的影响,发现相比于

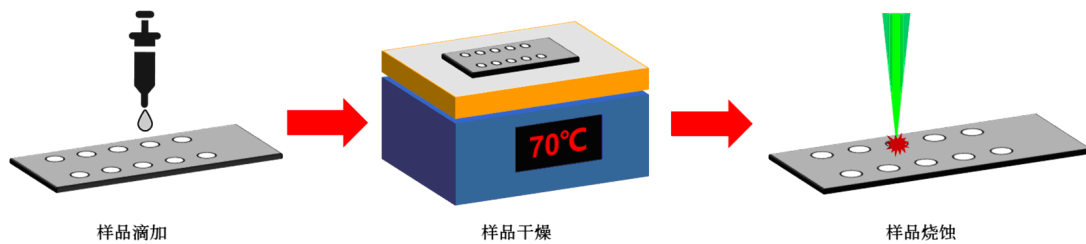


图2 溶液液固转换流程

Fig.2 Solution liquid-solid conversion process

镁、硅等基板,锌基板具有更好的光谱增强效果;因此,选择纯锌基板作为液固转换衬底,液固转换的基板采用厚度为0.5 mm、尺寸为50 mm×25 mm的定制纯锌基板。取10 μL 待测溶液样品,滴加到基板表面进行加热,干燥后在基板表面形成一层直径为3 mm左右的圆形样品层。对整个圆形沉积层区域进行全覆盖扫描,每个点采集1个脉冲,扫描矩阵9×9,即1个圆形沉积层共采集81个脉冲,累计获得1幅LIBS光谱(图3)。试验重复5次。为了排除纯锌基板表面光谱对于Fe、Mn检测的干扰,分别对有、无待测样品的纯锌基板进行光谱分析。最终,根据光谱强度与浓度关系来建立定标曲线。

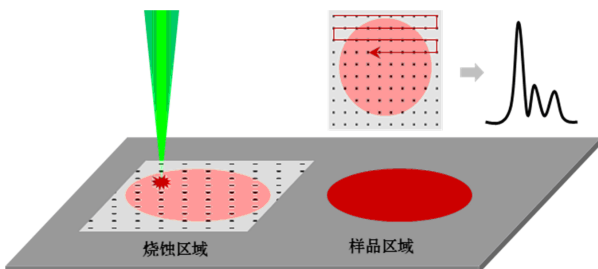


图3 光谱采集区域

Fig.3 Spectral acquisition region

1.3 评价指标

为了评价LIBS技术对于水体中Fe、Mn的定量分析效果,采用决定系数(R^2)、相对标准偏差(RSD)、留一交叉验证均方根误差(RMSECV)以及检

表1 标准溶液的质量浓度

Table 1 Mass concentration of a standard solution mg/L		
编号	Fe 质量浓度	Mn 质量浓度
1	0.010	0.005
2	0.025	0.010
3	0.050	0.025
4	0.100	0.050
5	0.200	0.060
6	0.250	0.080
7	0.500	0.100

出限(LoD)进行评价。

1.4 洞庭湖区地下水中Fe和Mn含量的检测

为检验LIBS技术在实际水质检测中的可行性,采集洞庭湖区某地经水厂处理后的地下水样,利用LIBS检测其Fe和Mn含量。考虑到实际水样中Fe和Mn含量会低于检出限,可能无法直接检测,采用对实际水样加入标准浓度溶液的方法来对其进行间接检测。将0.25 mg/L的Fe溶液和0.1 mg/L的Mn溶液分别与实际样品等比混合,再按照1.2的方法制样后进行检测。同时,为了与现有成熟的水质检测方法比较,将检测样品送往水质检测机构进行电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测,比较LIBS和ICP-MS的检测结果。

2 结果与分析

2.1 分析谱线选择

从图4可以看出,无滴加待测样品的纯锌基板表面在Fe II 259.9 nm和Mn II 257.6 nm附近无光谱信号,而滴加有待测样本的可明显观测到Fe II 259.9 nm和Mn II 257.6 nm的谱线;因此,试验中选用纯锌基板作为液固转换基板,并选择Fe II 259.9 nm和Mn II 257.6 nm分别作为Fe、Mn的观察谱线进行分析。

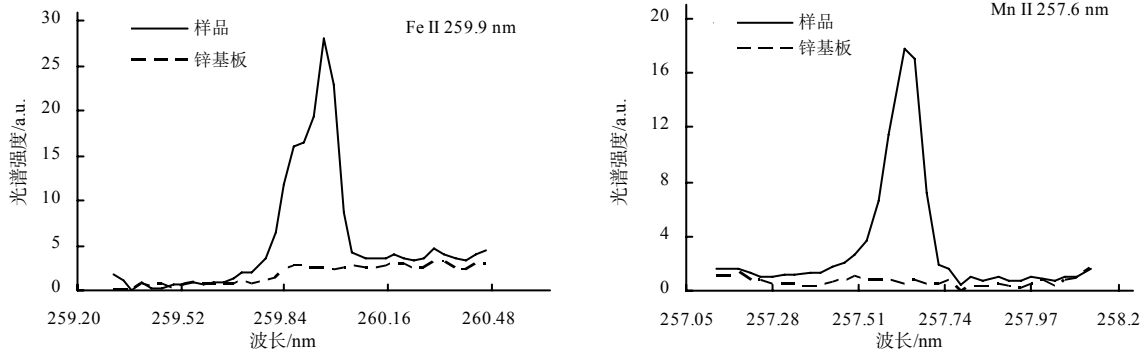


图4 空白基板与含有待测样品基板的光谱

Fig.4 Spectral comparison between blank substrate and substrate containing sample to be tested

2.2 铁和锰的 LIBS 定量模型

从图 5 中可以看出,随着 Fe 和 Mn 质量浓度的降低,光谱强度逐渐减弱;利用 Fe II 259.9 nm 和

Mn II 257.6 nm 所建立的定标曲线,其特征谱线强度与浓度之间具有良好的线性关系,Mn、Fe 定标曲线的 R^2 分别为 0.989、0.986。

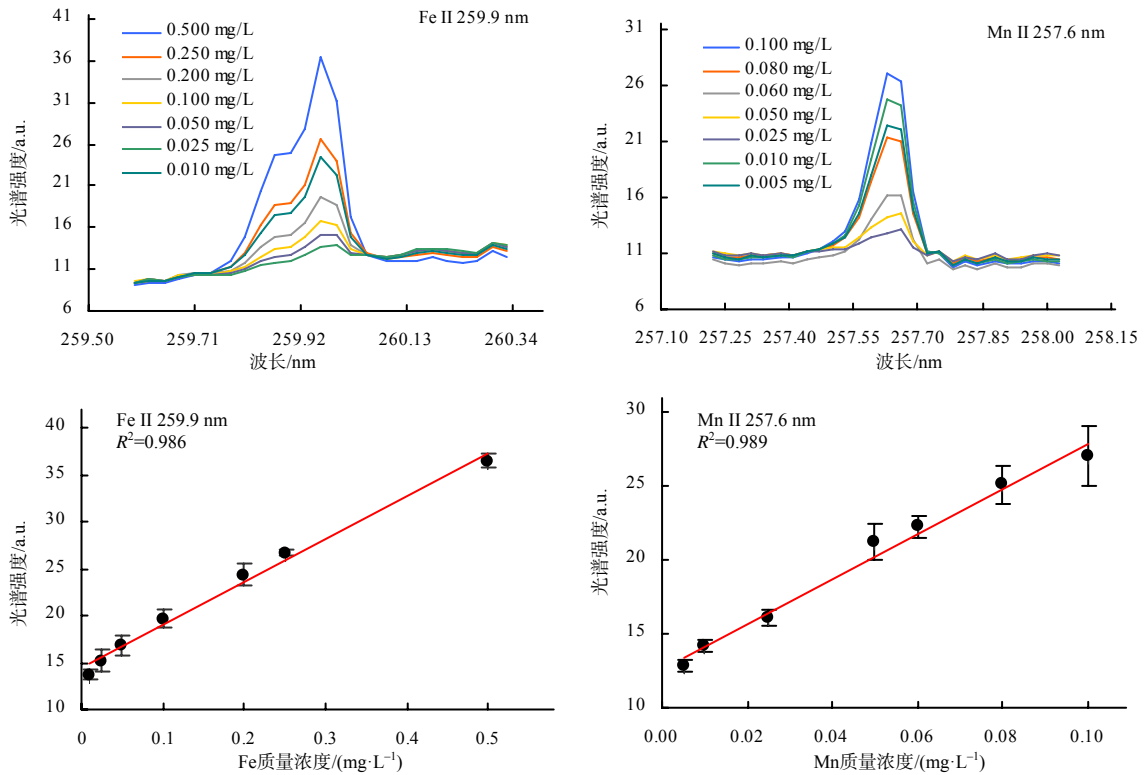


图5 不同浓度标准样品对应的光谱强度及定标模型

Fig.5 Spectral intensity and calibration models of samples with different concentrations

从表 2 可以看出,Fe 的 RSD 为 4.3%,RMSECV 为 0.024 mg/L; Mn 的 RSD 为 4.3%,RMSECV 为 0.007 mg/L,表明采用纯锌基板液固转换进行水体

中 Fe 和 Mn 测量具有很好的稳定性和精确度。Fe 和 Mn 的 LIBS 检出限分别为 0.028、0.008 mg/L,远低于国家地下水质量分类指标 I 类标准中 $Fe \leq 0.1$ mg/L、 $Mn \leq 0.05$ mg/L 的限值。

表 2 LIBS 技术检测水体中 Fe 和 Mn 的定标模型的评价指标

元素	R^2	RSD/%	RMSECV/($mg \cdot L^{-1}$)	LoD/($mg \cdot L^{-1}$)
Fe	0.986	4.3	0.024	0.028
Mn	0.989	4.3	0.007	0.008

2.3 洞庭湖区地下水中铁和锰含量的检测结果

从表 3 可知,对于地下水中 Fe、Mn 含量,采用 LIBS 技术检测的结果与 IPC-MS 检测的结果相比,相对误差均在 10%以内。

表3 不同检测方法对实际加标水样的检测结果

Table 3 Detection results of actual spiked water body with different detection methods

元素	添加量/ (mg·L ⁻¹)	测量值/(mg·L ⁻¹)		相对误差/ %
		ICP-MS	LIBS	
Fe	0.125	0.135	0.144	6.7
Mn	0.050	0.053	0.048	9.4

3 结论与讨论

本研究中,运用 LIBS 技术并结合在锌基板上对水溶液进行液固转换的样品处理方法,对标准水溶液样品中的 Fe、Mn 进行定量检测。相比于分散固相微萃取法^[9]和环炉预浓缩技术^[10]等较复杂的操作方法和较长的试验时长,使用滴加在纯锌基板上加热蒸干的液固转换方法更简单、快速,且相较于分散固相微萃取法^[9]检测到的 Mn 定标曲线 R^2 为 0.954, RSD 为 8.98%, 检出限为 0.011 mg/L, 以及环炉预浓缩技术^[10]检测到的 Fe 定标曲线 R^2 为 0.985, RSD 为 25.8%, 检出限为 0.4 mg/L, 本研究的方法得到的检测结果与其相当,甚至略有提升。本研究中得到 Mn 的定标曲线 R^2 、RSD、RMSECV 及检出限分别为 0.989、4.3%、0.007 mg/L、0.008 mg/L, Fe 的分别为 0.986、4.3%、0.024 mg/L、0.028 mg/L。

本研究的方法得到 Fe、Mn 的检出限分别为 0.028、0.008 mg/L, 远低于国家地下水检测标准中的 I 类标准($Fe \leq 0.1$ mg/L、 $Mn \leq 0.05$ mg/L)的限值。将该方法应用于洞庭湖地区实际地下水样中 Fe 和 Mn 的定量分析,并与标准方法 ICP-MS 检测结果进行对比,其 Fe、Mn 测量结果的相对误差均在 10% 以内。

参考文献:

- [1] 钱建平,李伟,张力,等. 地下水中重金属污染来源及研究方法综述[J]. 地球与环境,2018,46(6):613-620.
- [2] GUO L B, ZHANG D, SUN L X, et al. Development in the application of laser-induced breakdown spectroscopy in recent years: a review[J]. Frontiers of Physics, 2021, 16(2): 1-25.
- [3] LI J J, CHEN F, HUANG G Q, et al. Identification of Graves' ophthalmology by laser-induced breakdown spectroscopy combined with machine learning method[J]. Frontiers of Optoelectronics, 2021, 14(3): 321-328.
- [4] MENG D S, ZHAO N J, WANG Y Y, et al. On-line/on-site analysis of heavy metals in water and soils by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 137: 39-45.
- [5] YUAN T B, WANG Z, LUI S L, et al. Coal property analysis using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28(7):

1045-1053.

- [6] MA S X, TANG Y, MA Y Y, et al. Determination of trace heavy metal elements in aqueous solution using surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Optics Express, 2019, 27(10): 15091-15099.
- [7] YI R X, YANG X Y, ZHOU R, et al. Determination of trace available heavy metals in soil using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with phase transformation method[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(11): 7080-7085.
- [8] YANG X Y, GUO L B, LI J M, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy of liquid solutions: a comparative study on the forms of liquid surface and liquid aerosol[J]. Applied Optics, 2016, 55(26): 7406-7411.
- [9] WANG X, SHI L L, LIN Q Y, et al. Simultaneous and sensitive analysis of Ag(I), Mn(II), and Cr(III) in aqueous solution by LIBS combined with dispersive solid phase micro-extraction using nano-graphite as an adsorbent[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(6): 1098-1104.
- [10] CORTEZ J, PASQUINI C. Ring-oven based preconcentration technique for microanalysis: simultaneous determination of Na, Fe, and Cu in fuel ethanol by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(3): 1547-1554.
- [11] NIU S, ZHENG L J, KHAN A Q, et al. Laser-induced breakdown spectroscopic detection of trace level heavy metal in solutions on a laser-pretreated metallic target[J]. Talanta, 2018, 179: 312-317.
- [12] YANG X Y, HAO Z Q, SHEN M, et al. Simultaneous determination of La, Ce, Pr, and Nd elements in aqueous solution using surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Talanta, 2017, 163: 127-131.
- [13] DE VALLEJUELO S F O, GREDILLA A, GOMEZ-NUBLA L, et al. Portable laser induced breakdown spectrometry to characterize the environmental impact of potentially hazardous elements of suspended particulate matter transported during a storm event in an urban river catchment[J]. Microchemical Journal, 2017, 135: 171-179.
- [14] KANG J, LI R H, WANG Y R, et al. Ultrasensitive detection of trace amounts of lead in water by LIBS-LIF using a wood-slice substrate as a water absorber[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(11): 2292-2299.
- [15] FANG L, ZHAO N J, MA M J, et al. Detection of heavy metals in water samples by laser-induced breakdown spectroscopy combined with annular groove graphite flakes[J]. Plasma Science and Technology, 2018, 21(3): 034002.
- [16] TIAN H W, JIAO L Z, DONG D M. Rapid determination of trace cadmium in drinking water using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with chelating resin enrichment[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 10443.

责任编辑: 邹慧玲

英文编辑: 柳正