

# Quantitative Analysis of Mn, Cd and Cu Elements in Aqueous Solution Based on LIBS Technology

Jiazhe Lu, Jiahe Liu, Mingliang Li, Xun Gao\*

Ultrafast Optics Laboratory, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin  
Email: [lasercust@163.com](mailto:lasercust@163.com)

Received: Dec. 31<sup>st</sup>, 2019; accepted: Jan. 13<sup>th</sup>, 2020; published: Jan. 20<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

In order to improve the sensitivity and accuracy of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the detection of heavy metals in aqueous solutions, different quantitative analysis methods were used to detect and analyze heavy metals (Mn, Cd and Cu) in water with different concentrations by means of liquid jet. The liquid jet method can make the collected spectrum more stable. By using the internal standard method and the external standard method to take points, and using a least square fit to perform a linear fit to obtain a calibration curve, the accuracy of the two quantitative methods is calculated and compared. It is concluded that the LOD value, correlation coefficient  $R^2$  and RSD value of the internal standard method are superior to those of the external standard method when the Mn, Cd and Cu elements are quantitatively analyzed. Then the speed of quantitative analysis was improved through software integration, and the purpose of rapid quantitative analysis of heavy metal elements in water was achieved.

## Keywords

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Liquid Jet Device, Internal Standard Method

---

# LIBS技术对水溶液中Mn、Cd和Cu元素的定量分析研究

鲁佳哲, 刘家合, 李明亮, 高 勋\*

长春理工大学超快光学实验室, 吉林 长春  
Email: [lasercust@163.com](mailto:lasercust@163.com)

收稿日期: 2019年12月31日; 录用日期: 2020年1月13日; 发布日期: 2020年1月20日

\*通讯作者。

## 摘要

为了提高激光诱导击穿光谱技术(LIBS)用于水溶液中重金属检测的灵敏度和精确度,采用液体射流的方式,利用不同的定量分析方法对不同浓度的水中重金属(Mn、Cd和Cu)进行了检测和分析。液体射流的方式能够使采集到的光谱更加的稳定,通过使用内标法和外标法进行取点,使用最小二乘拟合进行线性拟合得到定标曲线,计算并比较两种定量方法的精确度,得到Mn、Cd和Cu元素定量分析时内标法的LOD值、相关系数 $R^2$ 和RSD值都要优于外标法。这表明LIBS技术对水溶液中Mn、Cd和Cu元素进行定量分析检测时使用内标法能够获得更好的检测精确度。

## 关键词

激光诱导击穿光谱, 液体射流装置, 内标法

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着我国经济迅速发展,工业废水的排放日益增加,其中金属对环境造成的污染越来越严重。激光诱导击穿光谱技术具有准确、快速、无需对样品进行预处理,对样品的破坏性小,可以在远程实时多元素同时检测等优势,被广泛应用于土壤重金属污染[1]、环境污染[2]、金属成分测量[3]、艺术品鉴定[4]和材料分析[5]等领域。同时,LIBS技术不受样品形态的限制,可用于固体、气体和液体样品[6] [7] [8]的检测,越来越受到人们的关注。

利用LIBS技术对溶液进行烧蚀时,由于液面波动,激光烧蚀液面会溅射污染镜片,同时水中等离子体受周围水压的影响,产生的等离子体迅速湮灭[9],导致收集到的光谱信号强度较弱,等离子体寿命短,因此提高LIBS技术对水中元素检测的稳定性和灵敏度成为亟待解决的问题。

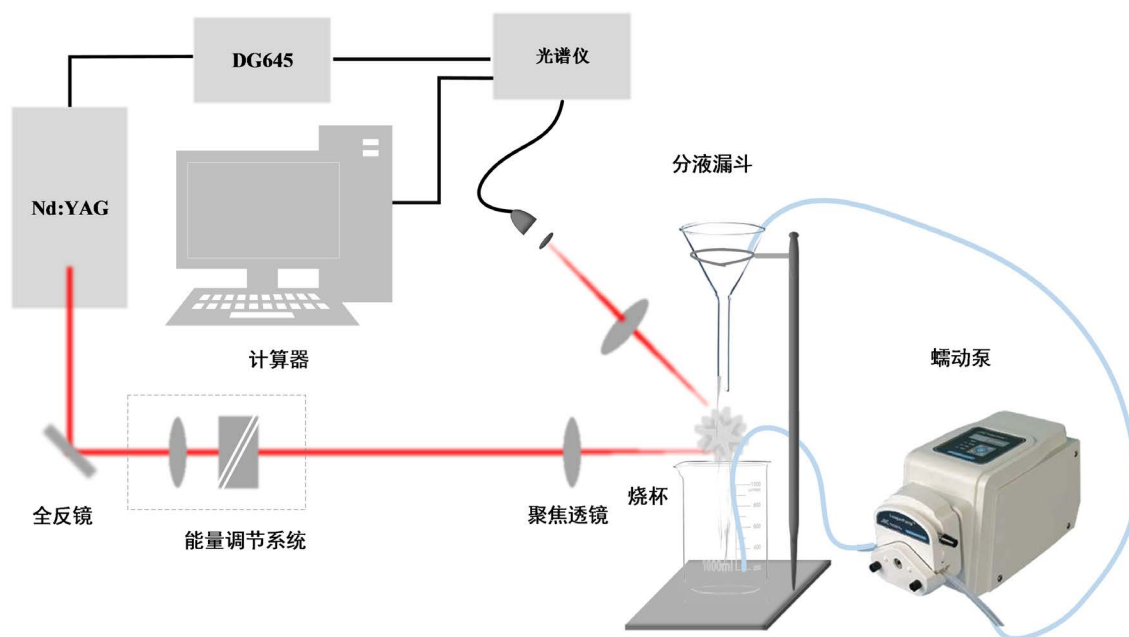
本文采用液体射流的方式尝试把静止的液体变为流动的水柱,当激光烧蚀液体水柱时,保证击穿位置在水柱表面,这样避免了烧蚀液面前方空气产生空气等离子体屏蔽烧蚀液体,在一定程度上也避免了液体溅射,从而提高了光谱信号采集的重复性。同时通过计算外标法和内标法在混合溶液中重金属定量检测中检测限、定标曲线的相关系数 $R^2$ 和RSD值,表明对采集到的光谱使用内标法分析能够有效降低混合溶液中Mn、Cd和Cu元素的检测限和RSD值,提高了液体LIBS探测的稳定性和灵敏度,有效解决了LIBS技术对水中元素检测精确度低的问题。

## 2. 实验与结果分析

### 2.1. 实验部分

LIBS技术对水中重金属光谱实验研究装置如图1所示。激光光源为重复频率为10 Hz,脉宽为8 ns,输出波长为1064 nm的Nd:YAG激光器(Continuum, Powerlite 8000),由光源发射的激光光束经全反镜反射,进入到由格兰棱镜和二分之一波片组成的能量调节系统,之后由焦距为150 mm的石英透镜聚焦到混合溶液射流表面。然后使用与激光光束成45°角放置的焦距为75 mm的石英聚焦透镜收集产生的等离

子体发射光谱, 经光纤探头耦合到 Avantes 八通道光纤光谱仪(型号: Avaspec-USB2), 使用 DG645 脉冲延时器调节激光器与光谱仪之间延时, 激光脉冲能量为 160 mJ, 光谱采集延时为 300 ns, 门宽为 50 ms。相同实验条件采集 20 幅光谱取平均值以消除激光脉冲能量抖动的影响。



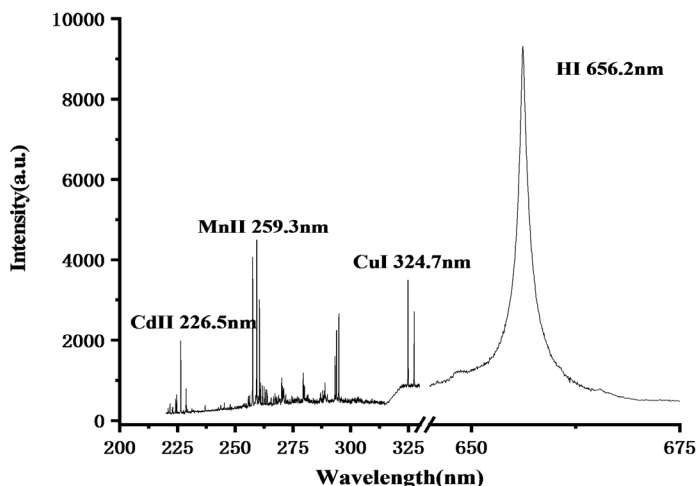
**Figure 1.** Laser-induced quantitative analysis experimental device for heavy metal elements in water  
**图 1.** 激光诱导水中重金属元素定量分析实验装置

本实验将上海阿拉丁生物技术有限公司生产的  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CdCl}_2$  和  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (分析纯 AR) 三种化学药品混合, 配置实验所需混合溶液的母液。母液配置为 3000 ppm 的三种分析纯的混合溶液, 使用蒸馏水将母液稀释成浓度如表 1 的混合溶液, 用作定量分析实验的实验样品。

**Table 1.** Cu, Mn, and Cd element concentrations in mixed solutions  
**表 1.** 混合溶液中 Cu、Mn 和 Cd 元素浓度

No	混合溶液浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	No	混合溶液浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
1#	100	9#	1800
2#	300	10#	2000
3#	500	11#	2200
4#	800	12#	2400
5#	1000	13#	2600
6#	1200	14#	2800
7#	1400	15#	3000
8#	1600		

本实验采用液体射流的方式进行实验, 蠕动泵作为液体射流装置的动力, 通过软管回流进入分液漏斗由喷嘴(直径 1 mm)喷出, 液体射流速度控制在  $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , 混合溶液中 Mn、Cd 和 Cu 的 LIBS 光谱图如图 2 所示。



**Figure 2.** LIBS spectra of Mn, Cd, and Cu in mixed solution  
**图 2.** 混合溶液中 Mn、Cd 和 Cu 的 LIBS 光谱图

### 2.2. 内标法和外标法对定量分析检测精度的影响

在进行定量分析时有两种快速有效的方法，分别为外标法和内标法。我们把某一个波长下样品元素的浓度值作为横坐标，强度值作为纵坐标，建立定标模型，之后通过待测元素的强度值得到其对应的浓度值，完成定量分析，这种定量分析方法就叫外标法。而内标法则需要在样品中选择一条谱线分立、明显、含量丰富且稳定的谱线做为内标参考谱线，将样品中待测元素的浓度值作为横坐标，待测元素的强度值与内标参考元素的强度值之比作为纵坐标，建立定标模型，通过待测元素的强度值和内标参考元素的强度值之比，代入定标曲线，得到其对应的浓度值，这种方法叫做内标法。本文使用内标法和外标法对收集到的水中重金属 LIBS 光谱进行定量分析。

用来描述 LIBS 技术元素成分分析精确度有三个参数：元素检测限(limit of detection, LOD)、相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)和拟合精度( $R^2$ )。LOD 值的大小反映了 LIBS 最小检测值和检测能力，RSD 值的大小反映了 LIBS 检测结果的准确度， $R^2$  表达的是因变量和自变量之间的总体关系， $R^2$  值的范围为(0,1)，理论上  $R^2$  值越接近 1，拟合效果越好，说明 LIBS 实验定量分析中理论值和真实值之间的相关性越强，用定标曲线计算得到的浓度值越准确。公式如下[10]：

$$LOD = \frac{3\sigma}{k} \tag{1}$$

$$RSD = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \tag{2}$$

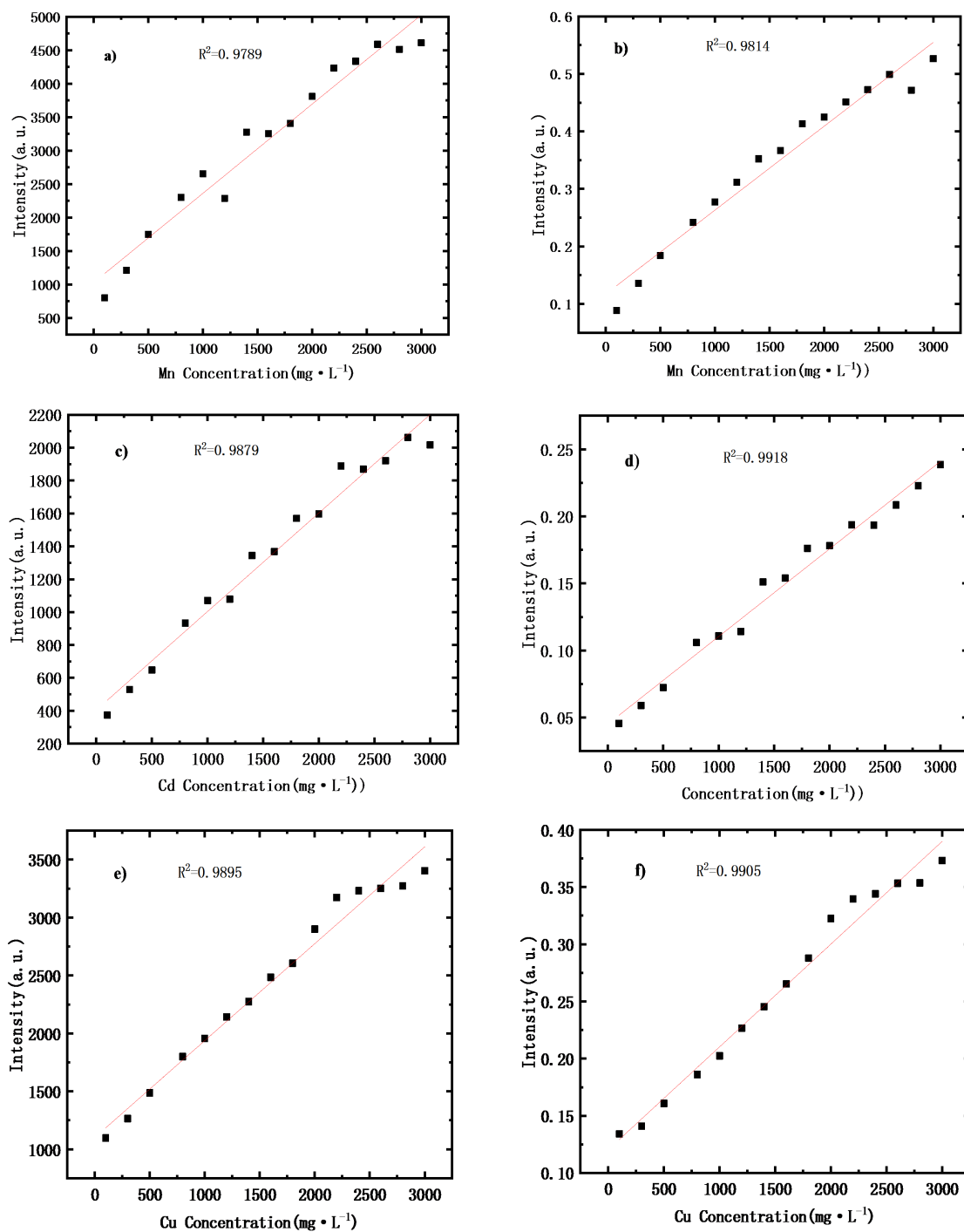
其中

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{3}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{c}_i - c_i)^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} \tag{4}$$

$\sigma$  表示的是背景强度的标准偏差， $n$  表示的是测量次数， $x_i$  为第  $i$  次测量的背景强度值， $\bar{x}$  为  $n$  次背景光谱强度平均值， $k$  表示对样品点拟合后的定标曲线的斜率，斜率的大小由谱线强度决定，进而决定

于元素浓度,通过  $3\sigma$  和  $k$  的比值计算检测限,  $c_i$  为待测元素的真实浓度,  $\hat{c}_i$  指的是待测元素的预测浓度,  $\bar{c}$  指的是真实浓度的平均值。通过对光谱数据进行处理得到外标法和内标法对混合溶液中三种元素的定量分析曲线,如图 3 所示。



**Figure 3.** Quantitative analysis of three elements in a mixed solution. External standard method: (a) Mn element; (c) Cd element; (e) Cu element. Internal standard method: (b) Mn element; (d) Cd element; (f) Cu element

**图 3.** 混合溶液中三种元素定量分析曲线。外标法: (a) Mn 元素; (c) Cd 元素; (e) Cu 元素。内标法: (b) Mn 元素; (d) Cd 元素; (f) Cu 元素

**Table 2.** Fitting coefficients of the calibration curves of the three metal elements in the mixed solution  
**表 2.** 混合溶液中三种中金属元素定标曲线的拟合系数

定量方法	MnII 259.3 nm 拟合系数 $R^2$	CdII 226.5 nm 拟合系数 $R^2$	CuI 324.7 nm 拟合系数 $R^2$
外标法	0.9789	0.9879	0.9895
内标法	0.9814	0.9918	0.9905

本文使用外标法和内标法进行混合溶液中三种重金属元素的定量分析, 三种元素的分析线分别为 MnII 259.3 nm、CdII 226.5 nm 和 CuI 324.7 nm, 内标法选择的内标参考谱线为 HI 656.2 nm, 外标法和内标法获得的定标曲线相关系数如表 2 所示。使用内标法得到三种重金属元素(MnII 259.3 nm、CdII 226.5 nm 和 CuI 324.7 nm)相关系数  $R^2$  值为分别为 0.9814、0.9918 和 0.9905, 都优于外标法得到的  $R^2$  值 0.9789、0.9879 和 0.9895, 这是由于在收集 LIBS 光谱时存在激光器能量波动、射流速度变化以及射流水柱不规则摆动等因素, 这些因素均会导致测量的 LIBS 光谱强度出现起伏。一旦光谱强度起伏过大, 就会对拟合结果造成影响。而对于内标法, 通过选择一个样品中浓度不变的特征谱线作为内标参考元素, 进而使用两条谱线的光谱强度比值作为拟合定标曲线的纵坐标, 能有效的克服实验条件波动带来的影响。

**Table 3.** RSD and LOD values of the three metal elements in the mixed solution  
**表 3.** 混合溶液中三种金属元素的 RSD 和 LOD 值

定量方法	MnII 259.3 nm		CdII 226.5 nm		CuI 324.7 nm	
	RSD (%)	LOD (mg·L <sup>-1</sup> )	RSD (%)	LOD (mg·L <sup>-1</sup> )	RSD (%)	LOD (mg·L <sup>-1</sup> )
外标法	8.64	36.7	5.35	37.0	11.68	57.2
内标法	4.84	33.4	3.85	33.5	6.19	53.8

由表 3 可知, MnII 259.3 nm, CdII 226.5 nm 和 CuI 324.7 nm 三种重金属元素内标法检测限(LOD)都要优于外标法的检测限, 且内标法 RSD 值也要小于外标法, 说明内标法在检测精度和稳定性方面都要优于外标法。

### 3. 结论

本文采用液体射流的方式, 使用 LIBS 技术对混合溶液中三种重金属元素进行检测, 选择 Mn II 259.3 nm, Cd II 226.5 nm 和 Cu I 324.7 nm 作为分析谱线, 使用外标法和内标法给出了定标曲线, 三种元素的内标法相关系数优于外标法( $R^2$ : Mn 0.9814 > Mn 0.9789, Cd 0.9918 > Cd 0.9879, Cu 0.9905 > Cu 0.9895), 检测限也要优于外标法(LOD: Mn 33.4 > Mn 36.7, Cd 33.5 > Cd 37.0, Cu 53.8 > Cu 57.2), RSD 值也有所降低(RSD: Mn 4.84% < Mn 8.64%, Cd 3.85% < Cd 5.35%, Cu 6.19% < Cu 11.68%)。由实验结果可以得出, 内标法相较于外标法能够提高定标曲线相关系数  $R^2$ , 降低检测限和 RSD 值, 使定标曲线有更好的线性相关性, 优化定标曲线拟合精度和检测精度, 使光谱稳定性增强。由于内标法在各个方面都要优于外标法, 因此在液体射流装置中使用内标法进行定量分析能够有效提高检测结果的准确性。

### 参考文献

- [1] 杜闯, 高勋, 邵妍, 宋晓伟, 赵振明, 郝作强, 林景全. 土壤中重金属元素的双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J]. 物理学报, 2013(4): 357-362.
- [2] 陈兴龙, 董凤忠, 陶国强, 李油建, 余明军, 付洪波, 倪志波, 王静鸽, 贺文干, 汤玉泉, 饶瑞中. 激光诱导击穿光谱在地质录井岩性快速识别中的应用[J]. 中国激光, 2013, 40(12): 243-248.
- [3] Zivkovic, S., Savovic, J., Trtica, M., et al. (2017) Elemental Analysis of Aluminum Alloys by Laser Induced Break-

- down Spectroscopy Based on TEA CO<sub>2</sub> Laser. *Journal of Alloys and Compounds*, **700**, 175-184. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.060>
- [4] Heilbrunner, H., Huber, N., Wolfmeir, H., *et al.* (2017) Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Trace Element Analysis in Sintered Iron Oxide Ceramics. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, **106**, 15-23. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6669-5>
- [5] Labutin, T.A, Popov, A.M, Zaytsev, S.M., *et al.* (2012) Determination of Chlorine, Sulfur and Carbon in Reinforced Concrete Structures by Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, **99**, 94-100. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.06.021>
- [6] 任佳, 高勋. 飞秒细丝-纳秒激光诱导击穿光谱技术对土壤重金属 Pb 元素检测[J]. 光学精密工程, 2019, 27(5): 1069-1074.
- [7] Yang, W.B., Li, B.C., Han, Y.L., *et al.* (2017) Quantitative Analysis of Trace Oxygen Concentration in Argon and Nitrogen Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Chinese Journal of Lasers*, **44**, 1011001.
- [8] Pearman, W., Scaffidi, J. and Angel, S.M. (2003) Dual-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Bulk Aqueous Solution with an Orthogonal Beam Geometry. *Applied Optics*, **42**, 6085-6093. <https://doi.org/10.1364/AO.42.006085>
- [9] Yan, J., Ding, L., Ge, L.L., *et al.* (2012) Research about Analysis of Heavy Metals in Liquid Jet by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Chinese Journal of Lasers*, **39**, 0215001. <https://doi.org/10.3788/CJL201239.0215001>
- [10] 林晓梅, 郭明, 王兴生, 高勋. 激光诱导击穿光谱用于 NaCl 溶液中 Na 元素含量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(6): 1953-1957.