

基于微流控-LIBS 水体无机有害微量元素在线检测系统

李红莲, 徐佳豪, 查可轩, 贾凯, 王红宝

(河北大学质量技术监督学院, 保定 071002)

摘要: 水体检测在环境监测和生物健康方面有着重要的作用, 通过对水质进行检测, 可以了解水体中微量元素的含量并评判水体中微量元素的污染情况。本系统针对水体中无机有害微量元素的在线检测问题, 提出了一种基于微流控原理的 LIBS 水体无机有害微量元素检测方法。激光诱导击穿光谱技术具有无或极小损伤、遥感、实时多元素检测等独特优点, 是水体中微量元素在线检测的最佳选择之一。该系统的研究对水体无机有害微量元素在线检测、水资源保护与改善具有重要意义。

关键词: 微量元素; 微流控; LIBS; 水资源。

A Microfluidic-LIBS System for Online Detection of Inorganic Harmful Trace Elements in Water Bodies

LI Honglian, Xu Jiahao, Zha Kexuan, Jia Kai, Wang Hongbao

(School of Quality and Technical Supervision, Hebei University, Baoding 071002)

Abstract: Water testing plays an important role in environmental monitoring and biological health. By testing the water quality, we can understand the content of trace elements in the water body and judge the pollution of trace elements in the water body. This system proposes a microfluidic principle-based LIBS method for the online detection of inorganic harmful trace elements in water. The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology, with its unique advantages of no or minimal damage, remote sensing, and real-time multi-element detection, is one of the best choices for the online detection of trace elements in water bodies. The study of this system is of great significance to the online detection of inorganic harmful trace elements in water bodies and the protection and improvement of water resources.

Keywords: trace elements; microfluidics; LIBS; water resources.

1 引言

水体检测在环境监测和生物健康方面有着重要的作用, 水体中的一些重金属元素可能来自工业废水、农业生产和城市化进程, 对人类健康和生物多样性构成威胁^[1]。通过对水质进行检测, 可以了解水体中微量元素的含量并评判水体中微量元素的污染情况。对于水体中元

素污染治理而言,前提条件是准确有效地获得水体中元素的实际含量信息。因此,对于水体中元素含量检测是水污染治理的重中之重。目前,国家标准检测方法中水体中微量元素测定广泛采用的方法有分光光度法、原子吸收分光光度法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法等,但存在耗时、耗试剂、只能单元素测定等缺点,不适合大批量、多元素的测定。与传统的水体中微量元素检测方法相比,激光诱导击穿光谱(Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术具有无或极小损伤、遥感、实时多元素检测等独特优点,是水体中微量元素在线检测的最佳选择之一。因此基于 LIBS 技术对水体中元素的分析方法越来越受人们的重视。

基于 LIBS 技术低损伤、遥感、实时多元素检测等独特优点,作为一种无损、快速、便捷的分析方法,LIBS 已被应用于钢铁检测^[2]、核反应监测^[3]、食品安全^[4]、农业污染监测^{[5][6]}、水污染监测和环境保护^[7]等多个领域。本项目拟从空间、基体结构出发,建立基于微流控-LIBS 水体无机有害微量元素在线检测系统。针对 LIBS 技术直接测量液体表面会存在等离子体淬灭、激光诱导的流体动力学不稳定性等复杂因素,创新性提出了微流控-LIBS 检测方法。通过对微量液滴检测中等离子体演化机理研究,结合微流控技术,建立最佳的 LIBS 水体在线处理结构,进一步发展 LIBS 在线探测技术,实现水体中微量元素的在线探测;通过增设光谱信号物理增强机制,提高光谱信号强度。采用机器/深度学习对微流体-LIBS 增强系统采集到的元素光谱数据分析建立模型。本研究可为 LIBS 高效、精确、在线检测水体中无机有害微量元素提供重要的理论支撑与技术途径,对加速 LIBS 技术的实用化进程具有重大意义,将为长期收集大量的水质监测数据,有效预测水污染趋势提供了重要的科学依据,也为自然资源的科学合理开发利用和环境问题防控提供了有效数据支撑。

2 实施方案

2.1 分析问题

由于液体飞溅和等离子体淬灭的问题,在使用 LIBS 直接检测液体的过程中,检测灵敏度和稳定性都较差。因此,为了提高检测灵敏度和光谱稳定性,研究人员提出了各种预处理方法,LIBS 技术对于液体的检测分析可以在液体体积、液体表面(静态或层流)、射流、气溶胶流^[8]或单独的液滴、固体机制(薄膜、滤纸吸附或其他吸收剂)、其他基质置换物中进行。在气体环境中,对液体的最简单取样方法是激光烧蚀静态表面,但检测极限高于液体射流、液滴或气溶胶的预处理方法。同时,由于激光诱导的流体动力学不稳定性限制了探测速率,因此测量速度较慢。考虑到液体射流、层流需要的样品量较大,从避免等离子体淬灭、激光

诱导的流体动力学不稳定性以及控制样品量或样品量受限角度出发,激光探测微液滴是一个更优的解决方案。

2.2 微量液滴检测中激光诱导等离子体演化机理研究

对液体检测过程中,LIBS 大部分激光能量被用于液体蒸发,这大大减少了等离子体激发的可用能量。如果激光脉冲的体积能量密度沉积速率超过汽化所消耗的能量,则液体被驱动到亚稳态直到达到棘波温度。在这个温度下,液体经历所谓的“棘状分解”,即整个过热液体体积分离成饱和液体和蒸汽,喷射到大气中。液滴排出的能量损失即溅射进一步降低了 LIBS 信号,影响检测精度。同时产生流体动力学不稳定性,在静态表面产生相对较深的波纹,在连续激光脉冲期间干扰光束-样品的耦合,信号的重复性受到限制。因此,确定样品完全烧蚀的激光能量范围以及微液滴的体积是实验的前提。等离子体膨胀受背景环境压力的影响,等离子体一旦在液体中产生,高密度和几乎不可压缩的介质会强烈地限制等离子体羽流^[9],并且水和有机溶液都含有氢,这有助于形成的等离子体的快速热化和冷却,导致等离子体光谱信号降低,因此研究背景环境对等离子体膨胀的影响,确定等离子体激发位置是项目的关键内容。

1) 基于微流体激光能量阈值的模型研究

基于液体激光诱导击穿阈值理论和微流控技术原理,探究基于微流控技术的样品体积对 LIBS 信号的影响,建立适用于微流体样品等离子体激发的阈值能量模型。

2) 等离子体膨胀及激发位置模型研究

基于等离子体膨胀动力学理论,分析背景环境对等离子体膨胀影响,建立不同背景环境下等离子体激发位置模型。

2.3 微流体-LIBS 在线耦合检测系统研究

以机械控制理论、微流控理论为基础,研制微流体-LIBS 精准检测系统,通过将微液滴传送位置与激光频率匹配,确保激光精准作用到最佳位置,避免 LIBS 技术在液体检测中等离子体淬灭和流体动力学不稳定性,提高实验可重复性。这将为实用化的液体组分检测仪器设计和开发提供参考,为基于 LIBS 的液体检测提供新思路。

1) 微流控装置设计

通过 AutoCAD 软件对微流控装置进行设计,运用光刻技术制作微流控芯片。采用压力泵推动微通道中的液体流动,在出口形成微液滴。通过控制液体的流速产生高度单分散性同等体积的微液滴,为激光在微液滴上的精准烧蚀提供基础^[10]。

2) 微流体-LIBS 耦合装置设计

微流体易受外界扰动,影响测量精度。为克服外界扰动,利用外罩将耦合装置隔绝于相对稳定的空间,减少外界的颗粒粉尘落在样品上所引起的误差。由于激光作用的位置对等离子体产生以及等离子体寿命有较大影响。因此通过设计软件调整出样管出样速率、伺服电机速率、激光速率三个因素的匹配速率,确定的最佳激光作用位置,提高 LIBS 技术对水体中无机有害微量元素检测的性能。

3) 基板空间约束微流体-LIBS 增强机制研究

空间约束增强机制表现为将液体中物质滴至基板的微孔里,微孔会将等离子体压缩在一个很小的区域里,等离子体内部粒子碰撞更加剧烈,使得等离子体内部温度升高,增强等离子体激发效率^[1],延缓等离子体冷却时间,增强光谱信号强度。同时设计激光光斑大小与微液滴及微孔相匹配,建立基板空间约束微流体-LIBS 增强机制。

4) 基于机器学习/深度学习的微液滴中元素探测模型建立

LIBS 进行数据采集后,首先采用小波降噪、基线矫正等方法对采集到的光谱数据进行预处理;其次,通过与 NIST 数据库进行对比,对已处理的光谱信号进行分析,提取元素的特征谱线,通过机器学习/深度学习对光谱数据进行处理并分别对各条谱线构建强度-浓度模型。

3 硬件设计

为了实现微流控-LIBS 水体检测系统的高效性能,本项目的硬件设计采用以下几个关键部分:

1) 微流控芯片设计与制作:

通过光刻技术制作高精度微流控芯片。芯片材质选用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 或聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA),这两种材料具备优良的光学透明性,适合激光传输与微液滴控制。

微流控芯片设计通过 AutoCAD 进行布局规划,确保液体流动的稳定性 and 液滴体积的均匀性,形成体积稳定、流速可控的液滴流。

2) 激光传输与聚焦系统:

本项目采用 Nd:YAG 脉冲激光器,波长为 1064nm,具有高重复性和稳定性,适用于微量液滴的高精度击穿检测。

激光聚焦系统设计了一套反射镜组与可调焦透镜,能够根据样品位置的变化自动调节激光焦点,确保激光能够精准作用于每一滴液体样品的最佳位置,提高光谱信号的稳定性。

3) 样品传输与控制系统:

采用伺服电机驱动传送带系统, 将微液滴精确传送至激光作用区域。传输系统通过编码器实时监控传输速度, 确保液滴与激光的同步。

设计自动控制电路, 通过嵌入式控制器实现传送速度与激光脉冲频率的精准匹配, 以减少传送过程中产生的误差, 确保检测的精度。

4) 基板空间约束与冷却系统:

基板上设计有微孔结构, 能够将液滴固定在微孔区域中, 实现更集中的等离子体效应, 从而提高光谱信号的强度。

在基板的背面安装液冷管道, 以控制实验系统中的温度变化, 减少因高温影响光谱信号的波动。

5) 数据采集与处理模块:

数据采集系统采用多通道光谱仪, 通过光纤将等离子体信号传输至光谱仪, 进行实时的数据采集与存储。

数据处理模块基于 Python 编写, 配合机器学习和深度学习算法, 能够实时分析光谱数据, 提取特征谱线, 并建立浓度模型。具体过程如图 1 下:

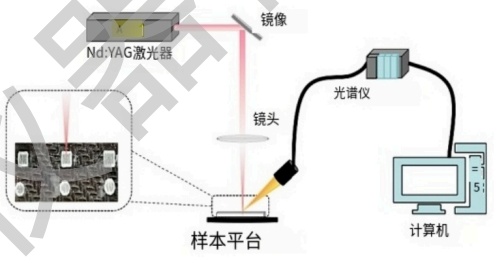


图 1 数据采集与处理模块流程图

6) 工艺技术路线图如图 2 所示:

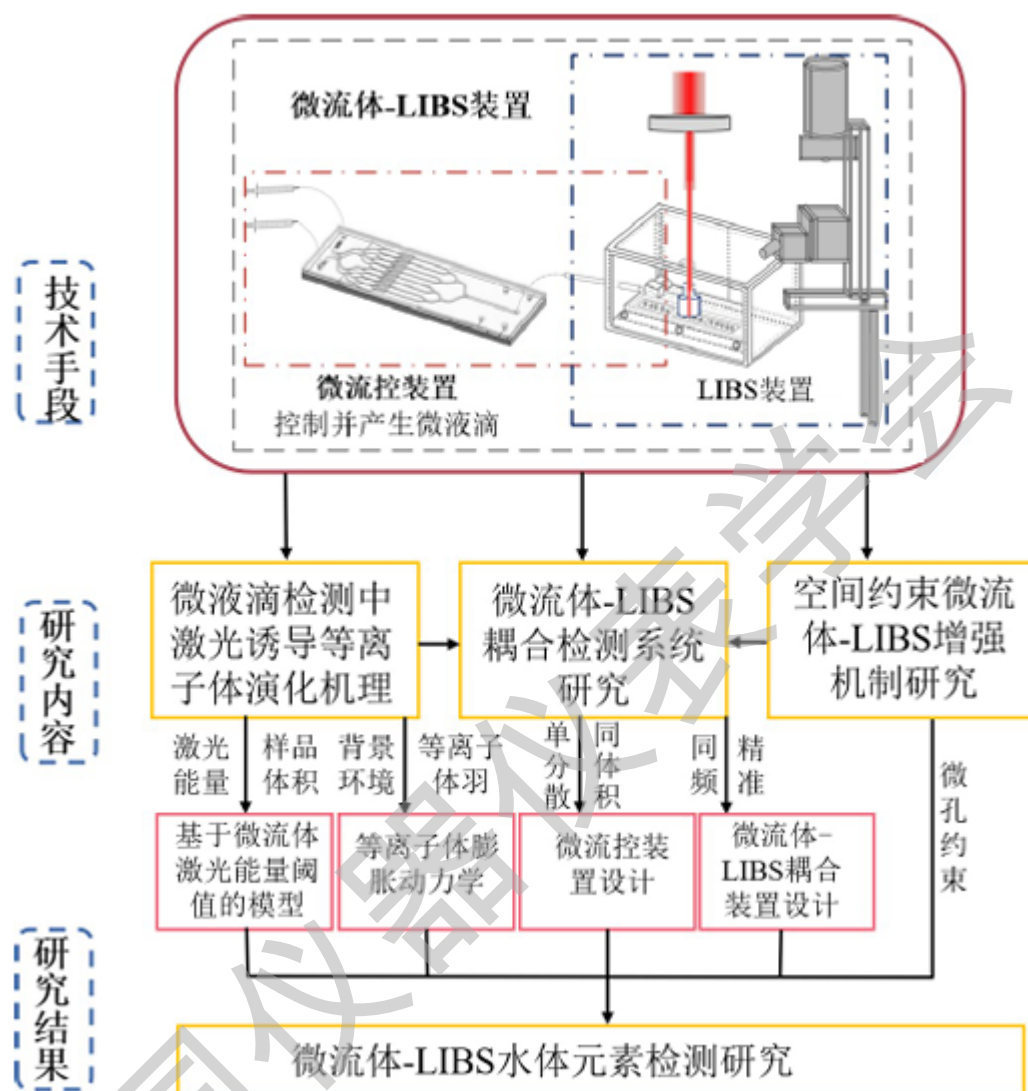


图2 工艺技术路线图

4 实验结论

本研究可为 LIBS 高效、精确、在线检测水体中无机有害微量元素提供重要的理论支撑与技术途径,对加速 LIBS 技术的实用化进程具有重大意义,将为长期收集大量的水质监测数据,有效预测水污染趋势提供了重要的科学依据,也为自然资源的科学合理开发利用和环境问题防控提供了有效数据支撑。

本系统通过微量样本使用,降低水资源需求,减轻生态系统压力,并在环境监测中实现污染源追踪,该技术可为水资源和生态系统的保护可靠的技术支撑。同时,通过减少废弃物和有害物质排放,进一步减轻对环境的负担,实现了全面的环境保护。在能源效率方面,其

低能耗技术有望降低企业的能源消耗,预计减少直接能源消耗的 80%。减少对不可再生能源的依赖,为实现经济效益和环保双赢提供了有力支持。

参考文献:

- [1] K. Keerthi, S.D. George, S.D. Kulkarni, S. Chidangil, V.K. Unnikrishnan, Elemental analysis of liquid samples by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): challenges and potential experimental strategies, *Opt. Laser Technol.* 147 (2022) 107622.
- [2] G. Dilecce, O.D. Pascale, A. Bove, G.S. Senesi, On the detection of silicon in pig iron by LIBS, *Opt. Laser Technol.* 132 (2020) 106463.
- [3] X. Wang, H. Yu, P. Li, Y. Zhang, Y. Wen, Y. Qiu, Z. Liu, Y. Li, L. Liu, Femtosecond laser-based processing methods and their applications in optical device manufacturing: a review, *Opt. Laser Technol.* 135 (2021) 106687. 2 R 0.997 0.996 0.988 0.989 LOD (μ g/ mL) 0.48 0.35 0.77 0.57 RMSECV (μ mL) 2.02 1.36 4.30 2.58 g/
- [4] A.U. Haq, M. Abrar, T. Iqbal, M.N. Khan, M. Shafique, Qualitative and quantitative discrimination of major elements in chitosan (natural polymer) using laser induced breakdown spectroscopy, *Opt. Laser Technol.* 154 (2022) 108222.
- [5] Y. Meng, H. Li, Y. Wang, H. Lv, C. Wang, F. Wang, L. Fang, Influence of planar Mirror confinement and temperature control upon the elemental analysis of soil by laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Lett.* 56 (2023) 2792–2802.
- [6] H. Li, Y. Meng, J. Sun, S. Kang, F. Wang, L. Fang, Research on the traceability method of heavy metal pollution in typical wetlands, *J. Laser Appl.* 34 (2022) 032005.
- [7] R. Nakanishi, H. Ohba, M. Saeki, I. Wakaida, R.T. Yamagishi, Y. Ito, Highly sensitive detection of sodium in aqueous solutions using laser-induced breakdown spectroscopy with liquid sheet jets, *Opt. Express* 29 (2021) 5205–5212.
- [8] 杨新艳,王鑫,李东东,等.基于激光诱导击穿光谱技术的水中氮元素检测[J].量子电子学报,2024,41(03):506-513.
- [9] 水环境中重金属污染物激光诱导击穿光谱电化学分析新方法研究.安徽省,中国科学院合肥物质科学研究院,2022-12-01.
- [10] 杨新艳,基于激光诱导击穿光谱技术的污水重金属污染物检测技术研究.安徽省,安徽师

范大学,2021-12-29.

- [11] 郭宇晖. 水下激光诱导击穿等离子体的演化及其光谱 [D]. 浙江师范大学,2021.DOI:10.27464/d.cnki.gzsfu.2021.000264.

中国仪器仪表杂志