



文章栏目：“工业废水处理及资源化”暨环境水质学国家重点实验室30周年纪念专辑（一）

DOI 10.12030/j.cjee.202005135 中图分类号 X753 文献标识码 A

夏志林, 孔令昊, 胡星云, 等. 紫外光照凝胶固化-纳米颗粒增强 LIBS 检测强酸性废水中的重金属[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2057-2065.

XIA Zhilin, KONG Linghao, HU Xingyun, et al. Detection of heavy metals in strongly acidic wastewater by UV irradiation induced gel solidification-nanoparticle enhanced LIBS method[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(8): 2057-2065.

紫外光照凝胶固化-纳米颗粒增强 LIBS 检测强酸性废水中的重金属

夏志林^{1,2,3}, 孔令昊^{1,2}, 胡星云^{1,2}, 彭先佳^{1,2,3,*}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院生态环境研究中心, 工业废水处理与资源化北京市重点实验室, 北京 100085

3. 中国科学院大学, 北京 100049

第一作者: 夏志林(1987—), 男, 博士研究生。研究方向: 工业酸性废水处理。E-mail: zlxia_st@rcees.ac.cn

*通信作者: 彭先佳(1977—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 工业废水污染控制及资源化。E-mail: xjpeng@rcees.ac.cn

摘要 强酸性废水组份复杂, 且常规方法难以快速准确地检测其中的重金属, 为此建立了基于样品固化预处理和激光诱导击穿光谱(LIBS)快速准确检测强酸性废水中重金属的方法。结果表明: 在紫外光照条件下, 固化剂丙烯酰胺和丙烯酸受光引发剂(2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮)作用聚合形成相互交联的长链聚合物网络结构, 可在广泛的酸度下实现对强酸性废水的快速凝胶固化; 同时凝胶表面覆上纳米银颗粒能增强激光对样品表面的烧蚀强度, 增强了 LIBS 光谱强度; LIBS 激发的 Cu(I) 324.75 nm、Ni(I) 218.64 nm 和 Zn(II) 206.12 nm 光谱强度与无纳米银颗粒相比得到了显著提高。在优化的固化条件和 LIBS 系统参数下, 紫外光照凝胶固化纳米颗粒增强 LIBS 对强酸性废水中 Cu²⁺、Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 重金属的检出限分别为 1.489、1.512 和 4.886 mg·L⁻¹。对实际强酸性废水中 Cu²⁺、Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 的加标回收测定结果表明, 该方法对强酸性废水中重金属分析具有良好的准确性和稳定性。紫外光照凝胶固化-纳米颗粒增强 LIBS 方法可实现强酸性废水中重金属的快速和精准检测, 为强酸性废水中重金属的检测提供新的技术支持。

关键词 强酸废水; 紫外光照; 凝胶固化; 纳米颗粒增强 LIBS; 重金属

我国有色金属冶炼、硫酸生产、金属加工和电子信息等行业会产生大量成分复杂的强酸性废水。此类废水酸度极高(1%~80%), 且组分复杂多变, 含有铜、镍、锌等多种重金属^[1-4]。受酸、有机质和盐等复杂组份的影响, 常规分析方法难以对强酸性废水中的重金属进行快速准确地检测。例如, 用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、火焰法/石墨炉-原子吸收法和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等对强酸废水中重金属分析前, 为排除样品基底干扰, 常需增加稀释、除酸和消解等程序。这些预处理程序不仅分析时间较长, 且复杂的过程会导致分析准确性的下降^[5-11]。因此, 对其中重金属的快速、准确分析是目前强酸性废水处理中的难点之一。

收稿日期: 2020-05-13; 录用日期: 2020-06-13

基金项目: 国家重点研发计划专项(2019YFC1907603); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07107-005-02)

激光诱导击穿光谱法 (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) 是一种快速、受样品性质和其他离子干扰小的元素分析方法, 可用于液体和固体样品中目标重金属的快速检测分析^[12-14]。但在对液体样品进行直接分析时, 还存在样品飞溅、样品表面振动以及产生的等离子体寿命短等缺陷^[14]。目前, 在用 LIBS 分析液体样品时, 常常将液体样品进行固化处理。例如, 沉淀富集法采用沉淀剂将液体样品中的重金属沉淀、过滤, 并富集到滤膜上, 以用于 LIBS 法检测液体样品中的重金属^[15]。但在强酸条件下, 有些重金属无法有效沉淀, 而强酸废水中的高浓度酸会腐蚀滤膜, 不利于沉淀的分离。另外, 聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 加热成膜法也是 LIBS 分析液体样品时常用的固化方法^[16], 但因为强酸废水的强腐蚀性, 受热条件下会使 PVA 分解, 故无法实现对强酸性废水的成膜固化。因此, 亟需研发 LIBS 分析强酸性废水时对于水样的快速有效固化方法。

一定浓度的丙烯酸和丙烯酰胺在紫外光照条件下可通过光引发剂引发聚合, 长链聚合物之间形成氢键, 从而使溶液变成高强度的凝胶材料^[17]。受此启发, 在强酸废水中添加一定浓度的丙烯酰胺和丙烯酸单体, 并加入一定量的光引发剂, 通过紫外光照可实现对强酸废水的快速凝胶固化。另外, 已有研究表明在样品表面覆上纳米颗粒可极大增强 LIBS 光谱强度, 提高 LIBS 对样品中目标元素的检测效果^[18-19]。基于此, 本课题组研发了一种紫外光照促使强酸废水快速凝胶固化的方法, 并采用纳米颗粒增强 LIBS 对固化后样品进行分析, 继而定性定量分析强酸废水中的重金属, 分析紫外光照凝胶固化-纳米颗粒对优化 LIBS 检测方法, 提升该方法对强酸性废水中重金属定量分析的检出限、精确性和稳定性, 为强酸性废水中重金属的定性定量检测提供新的技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

重金属铜、镍和锌离子标准溶液均为 $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 购自国家有色金属及电子材料分析测试中心; 丙烯酰胺和丙烯酸均为分析纯, 均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司; 纳米银粉 (99.5%, 60~120 nm) 购买于上海麦克林生化科技有限公司。将纳米银颗粒分散在丙酮中制备成浓度为 $10\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的纳米银颗粒分散液。紫外灯为高压汞灯, 功率为 400 W, 购于北京欣恒瑞光电科技有限公司。光引发剂 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮 (98.0%) 购自阿拉丁试剂(上海)有限公司, 实验用水为去离子水。

1.2 实验装置

LIBS 系统 (Ocean optical, MX2500+) 示意图见图 1。激光由激光器触发产生, 输出波长为 $1\ 064\ \text{nm}$, 单脉冲最大能量为 $150\ \text{mJ}$, 脉冲宽度为 $6\sim 8\ \text{ns}$, 脉冲频率为 $1\sim 15\ \text{Hz}$ 。光谱仪波长范围 $180\sim 1\ 037\ \text{nm}$, 分辨率为 $0.1\ \text{nm}$ 。激光脉冲与光谱仪采集的时间间隔 (采集延迟时间) 通过数字脉冲延时发生器控制。样品放置于配备位移控制器控制移动的三维位移平台上, 操作时避免激光打在样品的同一点, 以提高检测的准确性。组成该检测装置的还有: 反射镜、聚焦透镜、光纤探头, 光纤以及可观测样品表面的 CCD 显微相机。

1.3 样品制备

强酸性水样用浓度为 $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铜、镍、锌离子标准溶液和浓硫酸 (98%) 配制。水

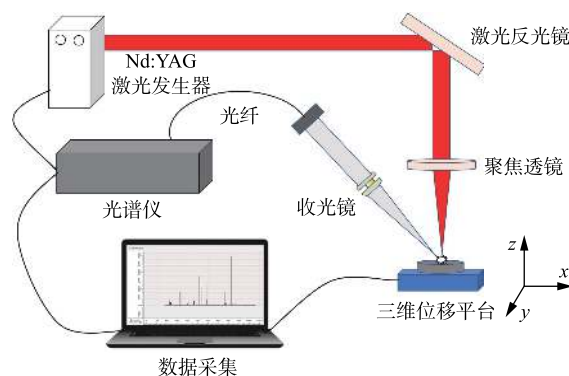


图1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS system

样的详细固化流程(见图 2)如下: 1) 10 mL 离心管中加入等物质量浓度的丙烯酰胺和丙烯酸, 光引发剂(2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮)浓度为 $5 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 及强酸性水样至刻度线。在超声仪中混合 15 min, 并取 2 mL 混合均匀后的溶液于直径为 35 mm 的玻璃培养皿中。在功率为 400 W 的高压汞灯下照射 15 min, 再冷却固化, 将固化后的凝胶样品立即用于 LIBS 分析; 2) 同样按照以上步骤固化另一批凝胶样品, 在样品表面滴加 1 mL 纳米银颗粒分散液(溶剂为丙酮, 纳米银浓度为 $1 \text{ g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$), 并于通风橱中挥发 10 min 至干燥状态, 使凝胶样品表面覆上一层纳米银颗粒, 准备好的样品立即用于 LIBS 分析。

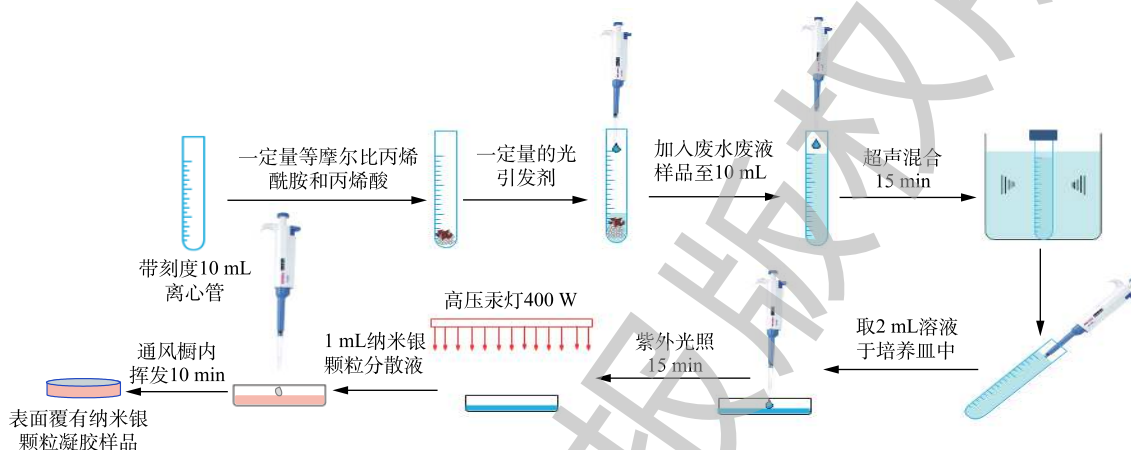


图 2 强酸性废水样品的固化预处理流程

Fig. 2 Curing pretreatment process for strongly acidic wastewater samples

1.4 LIBS 系统对样品的检测方法

将固化后的样品放置在 LIBS 系统的三维位移台中, 通过计算机控制三维位移台调整样品位置, 使 CCD 显微相机能够清晰看到样品表面。打开激光控制器输出激光, 设置好采集次数、激光能量和延迟时间等仪器参数, 并开始数据采集。激光通过光路系统对样品表面进行轰击, 激发产生等离子体, 等离子体发射出光谱, 利用光纤探头收集光谱信号并通过光纤将其传送到光谱仪中, 最后利用 LIBS 光谱分析软件对采集的光谱信息进行处理分析。

2 结果与讨论

2.1 固化效果及机理

水样中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度均为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 硫酸浓度为 $1.0 \times 10^5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。按照图 2 所示流程, 向水样添加浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的固化剂(等物质量浓度的丙烯酰胺和丙烯酸)和浓度为 $5 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的光引发剂, 进行混合固化。固化剂丙烯酰胺和丙烯酸在紫外光照下, 通过光引发剂引发聚合反应, 从而生成长链聚合物, 过程如图 3(a) 所示; 生成的长链聚合物支链基团之间可形成氢键, 使得长链聚合物之间形成网络结构(见图 3(b)), 从而使水样凝胶固化^[17,20-21]; 固化后的样品如图 3(c) 所示, 表明强酸性水样能够很好地被固化。将固化后的样品在激光强度为 155 mJ , 延迟时间为 155 ns 的条件下进行 LIBS 分析。图 4 表明 LIBS 对凝胶固化的样品进行击穿产生的光谱强度很弱, 无法满足分析要求。因此, 需要对凝胶固化后的样品做进一步处理, 以增强 LIBS 对样品分析时发射光谱的强度。

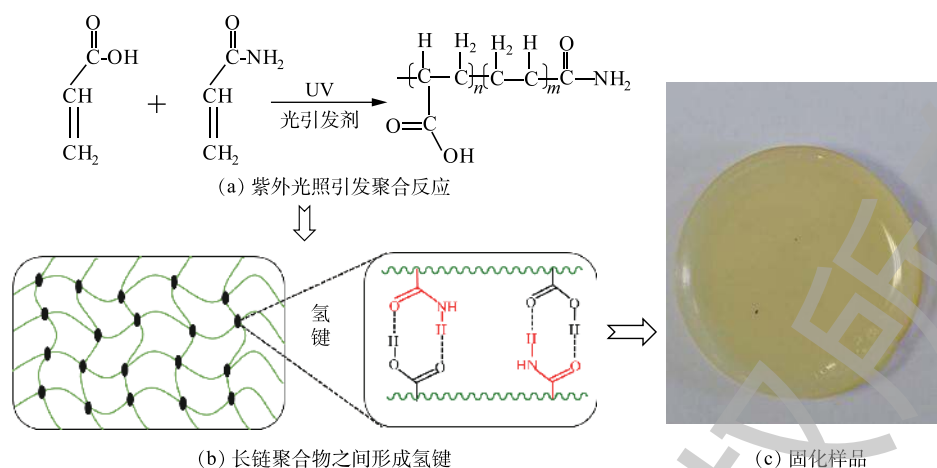


图3 紫外光照对强酸废水固化机理和效果

Fig. 3 Mechanism and performance of UV irradiation induced solidification of strongly acidic wastewater

2.2 AgNPs 对 LIBS 的增强效果及机理

采用在凝胶固化样品的表面覆上纳米银颗粒来进一步研究提高 LIBS 光谱强度的方法。强酸性水样中的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度仍为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，硫酸浓度为 $1.0\times 10^5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，固化剂(等物质的量的丙烯酰胺和丙烯酸)浓度为 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对样品进行紫外光照凝胶固化后，用 LIBS 分析方法分别检测了表面覆有纳米银颗粒和无纳米银颗粒的凝胶固体样品。LIBS 分析时的激光能量为 150 mJ ，数据采集的延迟时间为 155 ns 。对 LIBS 分析得到的光谱进行定性分析，得到 Cu(I) 、 Ni(I) 和 Zn(II) 的特征谱线分别为 324.75 、 218.64 和 206.12 nm 。同时，凝胶固化样品表面覆有纳米银颗粒后，LIBS 激发的 Cu(I) 324.75 nm 、 Ni(I) 218.64 nm 和 Zn(II) 206.12 nm 光谱强度与无纳米银颗粒情况相比分别提高了 5.56 、 19.31 和 8.73 倍(见图 5)。样品表面的显微图像(见图 6)分析

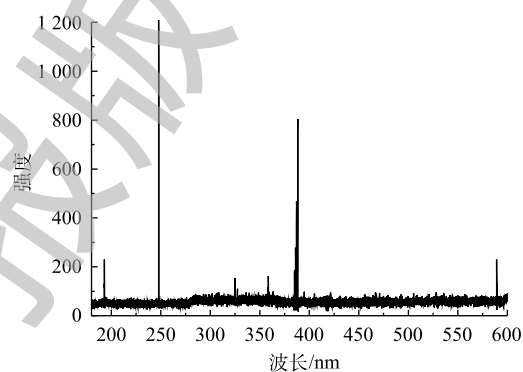


图4 LIBS 分析强酸性水样经凝胶固化后样品的发射光谱

Fig. 4 Emission spectrogram of LIBS analysis for gel solidified strongly acidic wastewater

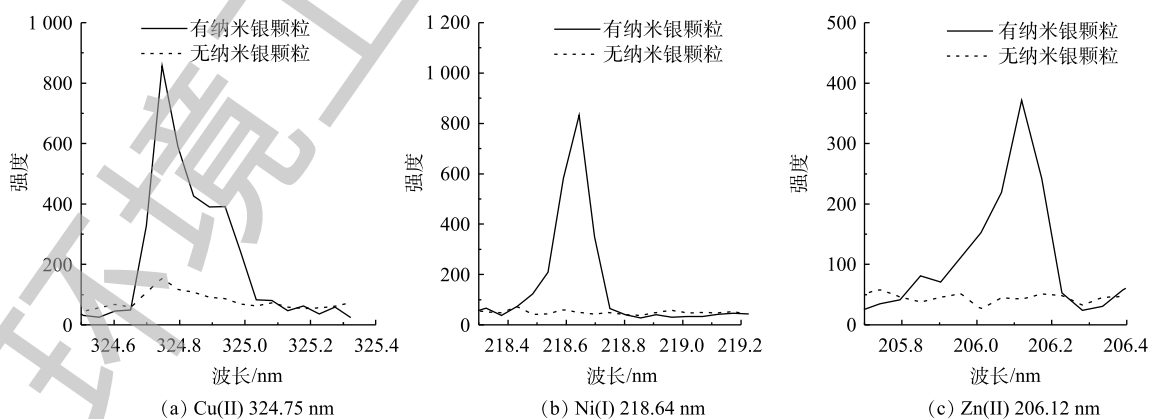


图5 凝胶样品表面纳米银颗粒对发射光谱强度的增强效果

Fig. 5 Enhancement of the emission spectral intensity by AgNPs on gel sample surface

表明，凝胶样品表面的纳米银颗粒能极大地提高激光对样品的烧蚀程度，从而增强 LIBS 光谱的强度。

分析其作用机理发现：由于样品表面的纳米颗粒能有效提高 LIBS 强度，激光脉冲与样品表面的纳米银颗粒发生反应，并诱导纳米银颗粒中传导电子的干涉和集体振荡，从而放大了激发产生的磁场；同样纳米颗粒表面附近和纳米颗粒间隙中的电场也增加了，局部电场的增强导致入射激光束的局部强度增加几个数量级，使得样品表面经击穿产生的等离子体中的电子数增加，最终使等离子体发射的光谱强度增强^[16-17]。

2.3 固化条件优化

酸浓度对分析结果的影响也较大，本研究继续考察了水样中硫酸浓度对样品凝胶固化和纳米银颗粒增强 LIBS 的影响。配制水样中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度均为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，硫酸浓度分别为 0.5×10^5 、 1.0×10^5 、 1.5×10^5 和 $2\times 10^5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在经过紫外光照凝胶固化和覆上纳米银颗粒后，在激光强度为 150 mJ ，延迟时间为 155 ns 的条件下，对样品进行 LIBS 分析，得到 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的特征光谱强度。结果表明，随着水样中硫酸浓度的增加，样品经激光激发得到的 3 种重金属特征光谱的强度均没有明显变化（见图 7），即水样中酸浓度不会影响固化样品经 LIBS 分析得到的光谱强度。这也说明该方法适用于 LIBS 分析前对不同酸浓度废水的固化处理。

进一步研究固化剂浓度对固化效果和固化后凝胶样品中重金属含量的影响，配制重金属浓度均为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，硫酸浓度为 $1.0\times 10^5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样，在固化剂（等物质的量的丙烯酰胺和丙烯酸）浓度分别为 2、3、4、5、6、7、8、9 和 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下，按照图 2 流程进行固化。结果表明：浓度为 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，样品不能固化；经 LIBS 分析得到在固化剂浓度为 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， Cu(I) 324.75 nm、 Ni(I) 218.64 nm 和 Zn(II) 206.12 nm 特征光谱强度均最强（见图 8）。因此，可确定丙烯酰胺和丙烯酸的最佳浓度为

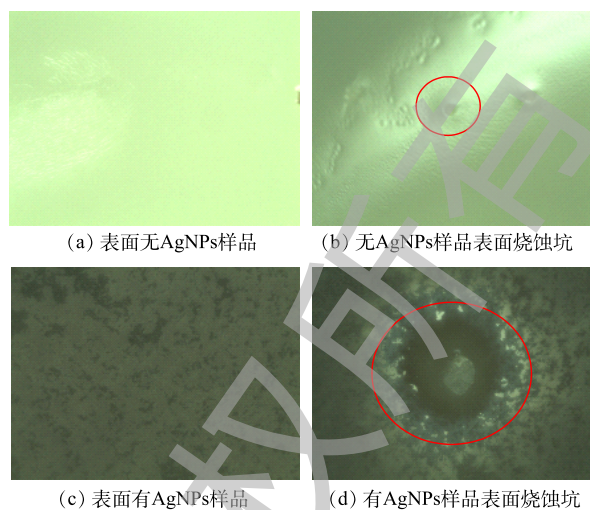


图 6 有无纳米银颗粒凝胶固化样品经 LIBS 烧蚀后表面图像

Fig. 6 Crater images of samples with and without AgNPs after LIBS ablation

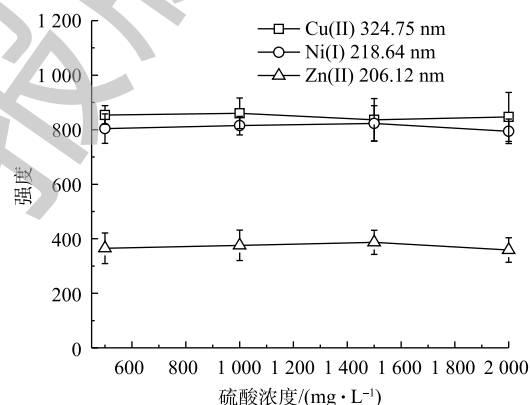


图 7 硫酸浓度对样品紫外光照凝胶固化纳米银颗粒增强 LIBS 的影响

Fig. 7 Effect of sulfuric acid concentrations on sample gel curing under UV irradiation and AgNPs enhanced LIBS

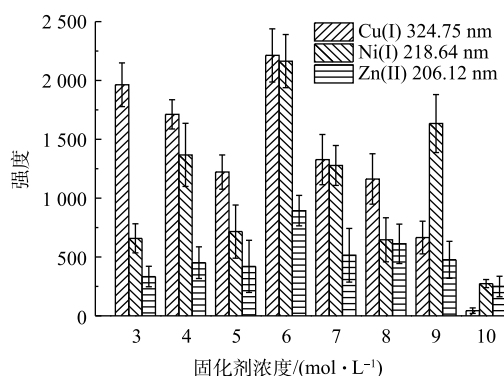


图 8 固化剂浓度的优化

Fig. 8 Optimization of curing agent concentrations

6 mol·L⁻¹。

2.4 LIBS 分析方法的条件优化

激光能量和光谱仪数据采集的延迟时间是影响 LIBS 检测强度的 2 个重要因素。为得到更好的 LIBS 检测效果,对 LIBS 系统中的激光强度和数据采集延迟时间进行了优化。选择经过紫外光照凝胶固化,并覆有纳米银颗粒的样品,在不同的激光强度下进行激光击穿,得到 Cu²⁺、Ni²⁺和 Zn²⁺的特征光谱强度,通过计算得出信噪比。结果表明:同时分析重金属 Cu²⁺、Ni²⁺和 Zn²⁺时,最佳的激光能量为 120 mJ(见图 9(a));在激光能量为 120 mJ 的条件下,进一步对采集数据的延迟时间进行优化,优化范围为 120~200 ns;当延迟时间为 155 ns 时,LIBS 检测 Cu²⁺、Ni²⁺和 Zn²⁺这 3 种重金属的信噪比最高(见图 9(b))。因此,确定 155 ns 为光谱仪的最佳数据采集延迟时间。

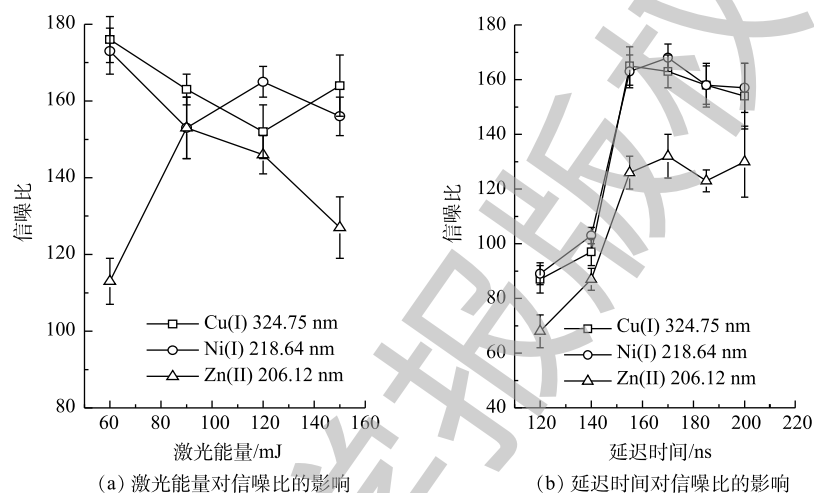


图 9 LIBS 系统激光能量和延迟时间对信噪比的影响

Fig. 9 Effects of laser energy and delay time on SNR in LIBS system

2.5 标准曲线和检出限

配制硫酸浓度为 1.0×10^5 mg·L⁻¹, 以及 Cu²⁺、Zn²⁺和 Ni²⁺的浓度分别为 10、25、50、100、150、200 和 250 mg·L⁻¹ 的一系列标准溶液。在最优样品固化条件下,按照图 2 所示流程进行固化处理,在最佳条件下进行 LIBS 分析,得出 Cu、Zn 和 Ni 3 种重金属的光谱强度;再对不同浓度下 3 种重金属的 LIBS 光谱强度进行线性拟合,从而得到其 LIBS 分析标准曲线。结果表明, Cu、Ni 和 Zn 特征谱线强度在 0~250 mg·L⁻¹ 浓度范围内,具有良好的线性关系,拟合度分别为 0.996 3、0.995 8 和 0.996 2(见图 10)。说明采用紫外光照凝胶固化-纳米颗粒增强 LIBS 分析强酸性废水样品时,所得到的重金属特征谱线的光谱强度与液体样品中重金属的浓度具有良好的线性关系。

检出限 (limit of detection, LOD) 是分析方法中非常重要的参数,表示分析方法对待测元素的最低检测浓度,检出限浓度的计算公式^[13]见式 (1)。

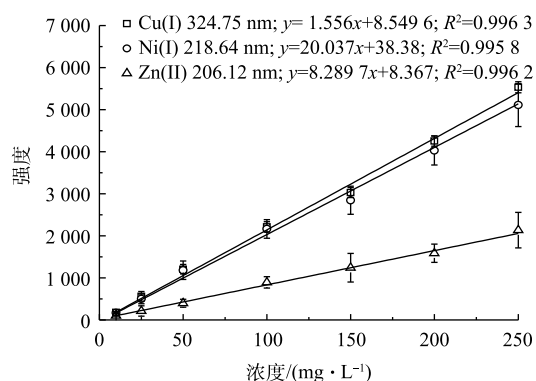


图 10 紫外凝胶固化-纳米颗粒增强 LIBS 对 Cu²⁺、Ni²⁺和 Zn²⁺分析的标准曲线

Fig. 10 Standard curves for Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ analysis with UV irradiation induced gel solidification-nanoparticles enhanced LIBS

$$C_L = \frac{3\sigma}{S} \quad (1)$$

式中: C_L 为检出限浓度; σ 为背景信号的标准偏差; S 为标准曲线的斜率。

本实验对空白样品进行 50 次 LIBS 光谱数据采集。背景信号的标准偏差 (σ) 由空白样品经 LIBS 采集得到的光谱数据计算得到; 斜率

(S) 由所得的标准曲线确定; 定量分析校准曲线的主要参数值列于表 1。根据表 1 中 σ 和 S 的数值, 按照式 (1) 计算出 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的检出限浓度 (C_L) 分别为 1.489、1.512 和 4.886 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.6 实际样品分析和回收率

实际强酸废水采集自某有色金属冶炼企业, 其中含有的硫酸、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Fe^{2+} 的浓度分别为 2.04×10^5 、67.77、8.77、1 644.00、10 400.00、17.27、5.61 和 59.42 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在实际强酸废水中添加已知浓度的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} , 然后按照优化后的固化条件对样品进行处理, 在最佳 LIBS 条件下进行检测, 得到水样中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度, 并根据式 (2) 计算回收率, 用以评价该方法对实际废水中重金属检测的准确性, 结果如表 2 所示。

$$R = \frac{C_{\text{测定}} - C_{\text{初始}}}{C_{\text{添加}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为相对标准偏差; $C_{\text{测定}}$ 为实际测定重金属浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{初始}}$ 为实际废水中重金属浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{添加}}$ 为添加的重金属浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

由表 2 可知, 采用紫外光照凝胶固化-纳米颗粒增强 LIBS 对强酸废水中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 分析的加标回收率分别为 109.00%、91.20% 和 92.50%。说明此方法对强酸废水中重金属的浓度分析是接近真实浓度的。另外, 表 2 显示 3 种重金属元素分析的相对标准偏差 (RSD) 分别为 12.21%、10.05% 和 11.15%, 说明该方法分析所得的数据稳定性良好。

表 2 强酸性废水样品中重金属浓度及加标回收率

Table 2 Concentrations of heavy metals in strong acidic wastewater and recovery rates

元素	$C_{\text{初始}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{\text{添加}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{\text{测定}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD ⁽¹⁾ /%
Cu	8.77	10.00	19.60	109.00	12.21
Ni	—	10.00	9.12	91.20	10.05
Zn	67.77	10.00	77.02	92.50	11.15

注: 1) 表示 $n=25$; — 表示未检出。

3 结论

1) 在紫外光照条件下, 强酸性水样中丙烯酰胺和丙烯酸在光引发剂 (2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮) 作用下聚合, 并通过氢键作用形成相互交联的长链聚合物网络结构, 可在广泛的酸度条件下实现对强酸性废水的高效凝胶固化。

2) 凝胶固化样品表面覆上纳米银颗粒能明显提高 LIBS 对样品的烧蚀程度, 从而提高激发光谱强度。与无纳米银颗粒情况相比, 纳米银颗粒显著增强了 LIBS 激发产生的 $\text{Cu(I)} 324.75 \text{ nm}$ 、 $\text{Ni(I)} 218.64 \text{ nm}$ 和 $\text{Zn(II)} 206.12 \text{ nm}$ 特征光谱强度。

3) 在优化的固化条件和 LIBS 系统参数条件下, 紫外光照凝胶固化-纳米颗粒增强 LIBS 检测强酸性水样中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的标准曲线线性良好, 检出限分别为 1.489、1.512 和 4.886 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实际强酸性废水的加标回收测定结果表明该方法对强酸性废水中重金属分析具有良好的准确性和稳

定性。

4) 紫外光照凝胶固化-纳米颗粒增强 LIBS 可适用于复杂强酸性废水中重金属元素的快速、准确的定性和定量分析, 为强酸性废水中重金属的快速检测提供新的技术支持。

参考文献

- [1] AGRAWAL A, SAHU K K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(13): 61-75.
- [2] MACHADO M D, SOARES E V, SOARES H M V M. Selective recovery of chromium, copper, nickel, and zinc from an acid solution using an environmentally friendly process[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2011, 18(8): 1279-1285.
- [3] 吴阳东, 王永成, 韩福勇. PCB酸蚀刻废液制备氧化铜及后续废水处理条件研究[J]. *广东科技*, 2013, 22(12): 184-186.
- [4] 余辉, 孙聪聪, 焦少俊, 等. 废酸的综合治理与资源化研究进展[J]. *环境监测管理与技术*, 2018, 30(2): 5-10.
- [5] 聂西度, 谢华林. ICP-OES法测定印染废水中多种金属元素[J]. *工业水处理*, 2012, 32(5): 84-86.
- [6] 周丽, 马艾丽, 李大伟. ICP-OES测定电镀废水中铜、锌、铅、铬、镉、镍[J]. *广东化工*, 2016, 43(16): 176-186.
- [7] 刘畅. 两种消解体系处理测定废水中镉的比对[J]. *农业与技术*, 2016, 36(23): 5-7.
- [8] 陈宗保, 蔡恩钦, 刘林海. 石墨炉原子吸收法测定废水中多种痕量金属[J]. *上饶师范学院学报*, 2009, 6(1): 69-71.
- [9] 董正臻, 王宏, 蒯春利. 火焰原子吸收光谱法测定废水中重金属的质量控制[J]. *光谱实验室*, 2011, 28(5): 354-356.
- [10] 岳太星, 李晓晶, 李红莉, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定废水中20种元素[J]. *环境监测管理与技术*, 2012, 24(4): 44-47.
- [11] 中华人民共和国生态环境保护部, 中国国家科技标准司. 水质 金属总量的消解 微波消解法: HJ 678-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [12] 宋超, 张亚维, 高勋. 基于激光诱导击穿光谱技术的混合溶液重金属元素检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(6): 1885-1889.
- [13] 李倩雨. 水体重金属元素的激光诱导击穿光谱高灵敏度检测新方法研究[D]. 重庆: 重庆邮电大学, 2019.
- [14] YANG X Y, HAO Z Q, LI C M, et al. Sensitive determinations of Cu, Pb, Cd, and Cr elements in aqueous solutions using chemical replacement combined with surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2016, 24(12): 13410.
- [15] WANG X, WEI Y, LIN Q, et al. Simple, fast matrix conversion and membrane separation method for ultrasensitive metal detection in aqueous samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(11): 5577-5583.
- [16] LIN Q Y, WEI Z M, GUO H L, et al. Highly concentrated, ring-shaped phase conversion laser-induced breakdown spectroscopy technology for liquid sample analysis[J]. *Applied Optics*, 2017, 56(17): 5092-5098.
- [17] 王彦杰. 氢键增强水凝胶的制备与研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
- [18] DE GIACOMO A, KORAL C, VALENZA G, et al. Nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy for microdrop analysis at sub-ppm level[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(10): 5251-5257.
- [19] DE GIACOMO A, GAUDIUSO R, KORAL C, et al. Nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of

metallic samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(21): 10180-10187.

[20] WANG Y J, ZHANG X N, SONG Y, et al. Ultrastiff and tough supramolecular hydrogels with a dense and robust hydrogen bond network[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(4): 1430-1440.

[21] GONG J P, KATSUYAMAY, KUROKAWA T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. 2003, 15(14): 1155-1158.

(本文编辑: 靳炜, 郑晓梅)

Detection of heavy metals in strongly acidic wastewater by UV irradiation induced gel solidification-nanoparticle enhanced LIBS method

XIA Zhilin^{1,2,3}, KONG Linghao^{1,2}, HU Xingyun^{1,2}, PENG Xianjia^{1,2,3,*}

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. Beijing Key Laboratory of Industrial Wastewater Treatment and Resource Recovery, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: xjpeng@rcees.ac.cn

Abstract The components of strongly acidic wastewater are generally complex, while the conventional detection methods are difficult to determine the heavy metals in this stream quickly and accurately. Therefore, a method for detecting heavy metals in strongly acidic wastewater was established based on combination of sample curing pretreatment and laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). The strongly acidic wastewater was quickly solidified under UV irradiation, and silver nanoparticles were used to enhance the LIBS spectral strength, realizing the fast and accurate analysis of heavy metals in strongly acidic wastewater. The results indicated that the curing agents (acrylic acid and acrylamide) polymerized to form a long chain polymer through the initiator (2-hydroxyl-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylphenylacetone) under UV irradiation, and the hydrogen bond between the branches on long-chain polymer was formed to promote the formation of the network structure, then the strongly acidic wastewater was effectively gel curing under the condition of wide acidity. Besides, coating the gel surface with silver nanoparticles can enhance the ablation intensity of laser on the sample surface and then improve the LIBS spectral intensity. The spectral intensities of Cu(I) 324.75 nm, Ni(I) 218.64 nm and Zn(II) 206.12 nm excited by LIBS were significantly higher than those of silver nanoparticles. Under the optimized solidification conditions and LIBS parameters, the detection limits of Cu, Ni and Zn ions in strongly acidic wastewater were 1.489, 1.512 and 4.886 mg·L⁻¹, respectively. The results of standard recoveries of Cu, Ni and Zn ions analyzed by UV irradiation induced gel solidification-nanoparticle enhanced LIBS show that this method has good accuracy and stability for heavy metal analysis in strongly acidic wastewater. In short, UV irradiation induced gel solidification-nanoparticle enhanced LIBS can realize the rapid detection of heavy metals in strongly acidic wastewater with good accuracy and stability, providing technological support for future efforts on detection of heavy metal throughout treatment of strongly acidic wastewater.

Keywords strongly acidic wastewater; UV irradiation; gel solidification; nanoparticle enhanced LIBS; heavy metals