中国光学（中英文） Chinese Optics 核心期刊

超疏水阵列辅助电火花增强激光诱导击穿光谱测定液相样品中的稀土元素

沈新建 罗兹循 吴建 李斌 刘燕德 陈楠

Determination of rare earth elements in liquid-phase samples by superhydrophobic array-assisted spark-discharge LIBS

SHEN Xin-jian, LUO Zi-xun, WU Jian, LI Bin, LIU Yan-de, CHEN Nan

引用本文:
沈新建, 罗兹循, 吴建, 李斌, 刘燕德, 陈楠. 超疏水阵列辅助电火花增强激光诱导击穿光谱测定液相样品中的稀土元素[J]. 中国光学, 2025, 18(2): 307–316. doi: 10.37188/CO.2024–0107
SHEN Xin-jian, LUO Zi-xun, WU Jian, LI Bin, LIU Yan-de, CHEN Nan. Determination of rare earth elements in liquid-phase samples by superhydrophobic array-assisted spark-discharge LIBS[J]. *Chinese Optics*, 2025, 18(2): 307-316. doi: 10.37188/CO.2024-0107

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CO.2024–0107

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

激光诱导击穿光谱法测定稀土矿区土壤中钐含量

Measurement of Sm in rare earth mineral soil using laser–induced breakdown spectroscopy

中国光学（中英文）. 2022, 15(4): 712 https://doi.org/10.37188/CO.2022–0042

便携式激光诱导击穿光谱最新研究进展

Research progress on portable laser–induced breakdown spectroscopy

中国光学（中英文）. 2021, 14(3): 470 https://doi.org/10.37188/CO.2020–0093

样品温度和空间约束两种方法相结合对激光诱导击穿光谱的影响

Effects of the combination of sample temperature and spatial confinement on laser–induced breakdown spectroscopy

中国光学（中英文）. 2021, 14(2): 336 https://doi.org/10.37188/CO.2020–0118

飞秒激光诱导击穿光谱技术对石墨中钍的定量分析

Quantitative analysis of thorium in graphite using femtosecond laser–induced breakdown spectroscopy

中国光学（中英文）. 2023, 16(1): 103 https://doi.org/10.37188/CO.2022–0082

光致热弹光谱气体检测技术研究进展

Research progress of gas detection based on laser–induced thermoelastic spectroscopy

中国光学（中英文）. 2023, 16(2): 229 https://doi.org/10.37188/CO.2022–0137

Ag@SiO_2核壳纳米颗粒对Eu–PMMA薄膜的发光增强效应

Luminescence enhancement effect of Ag@SiO_2 coreshell nanoparticles on Eu–PMMA films

中国光学（中英文）. 2021, 14(6): 1341 https://doi.org/10.37188/CO.2021–0013

文章编号　2097-1842(2025)02-0307-10

超疏水阵列辅助电火花增强激光诱导击穿光谱测定液相样品中的稀土元素

沈新建[1], 罗兹循[1], 吴　建[1,2], 李　斌[1,2], 刘燕德[1,2], 陈　楠[1,2*]
（1. 华东交通大学 机电与车辆工程学院, 江西 南昌 330000;
2. 华东交通大学 水果智能光电检测技术与装备国家地方联合工程研究中心, 江西 南昌 330000）

摘要: 快速测定液相样品中的稀土元素(REEs)对离子吸附型稀土资源勘探与开发、萃取过程质量控制、稀土资源循环利用以及核工业废水监测等领域具有重要意义。为了降低激光诱导击穿光谱(LIBS)对液体样品中 REEs 的检出限, 本研究采用超疏水阵列辅助电火花增强激光诱导击穿光谱法(SHA-SD-LIBS)测定液相样品中的 REEs。选择最佳的实验条件, 以 La II 394.91 nm、Er 402.051 nm、Ce II 418.66 nm、Nd II 424.738 nm、Gd II 443.063 nm 和 Pr 492.46 nm 作为特征谱线, 对 6 种不同浓度的稀土元素(La、Er、Ce、Nd、Gd、Pr)溶液建立标定曲线进行定量分析。结果表明, 各标定曲线拟合系数 R^2 均达到 0.99 以上, 相应的检出限分别为 0.007 μg/mL、0.045 μg/mL、0.011 μg/mL、0.019 μg/mL、0.041 μg/mL 和 0.008 μg/mL。与常规 LIBS 方法相比, 提出的方法可以在制样简单、低成本的前提下显著降低液相样品 REEs 的检出限。本文研究为快速、准确测出液相样品中的稀土元素种类、含量提供了新思路。

关　键　词: 激光诱导击穿光谱 (LIBS); 稀土元素 (REEs); 电火花; 超疏水; 液相样品
中图分类号: TN2　　**文献标志码:** A　　**doi:** 10.37188/CO.2024-0107　　**CSTR:** 32171.14.CO.2024-0107

Determination of rare earth elements in liquid-phase samples by superhydrophobic array-assisted spark-discharge LIBS

SHEN Xin-jian[1], LUO Zi-xun[1], WU Jian[1,2], LI Bin[1,2], LIU Yan-de[1,2], CHEN Nan[1,2*]
(1. *School of Mechatronics & Vehicle Engineering*, *East China Jiaotong University*, *Nanchang* 330000, *China*;
2. *National and Local Joint Engineering Research Center of Fruit Intelligent Photoelectric Detection Technology and Equipment*, *East China Jiaotong University*, *Nanchang* 330000, *China*)
* *Corresponding author*, *E-mail*: *chennan@ecjtu.edu.cn*

Abstract: Rapid determination of rare earth elements (REEs) in liquid-phase samples is of great significance in the fields of ion-adsorption rare earth resource exploration and exploitation, quality control of extraction

收稿日期: 2024-06-05; **修订日期:** 2024-07-09
基金项目: 国家重点研发计划(No. 2022YFD2001804, No. 2023YFD2001301); 国家自然科学基金(No. 12304447); 江西省自然科学基金(No. 20242BAB20060); 赣鄱俊才主要学科学术和技术带头人培养项目(No. 20243BCE51173)
Supported by National Key Research and Development Program of China (No. 2022YFD2001804, No. 2023YFD2001301); National Natural Science Foundation of China (No. 12304447); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (No. 20242BAB20060);Training Program for Academic and Technical Leaders in Key Disciplines of Gan Poyang Talents (No. 20243BCE51173)

processes, recycling of rare earth resources, and nuclear industry wastewater monitoring. In order to reduce the detection limit of REEs in liquid samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), superhydrophobic array-assisted spark-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy (SHA-SD-LIBS) was used in this study to determine the REEs in liquid-phase samples. Optimal experimental conditions were chosen to measure the REEs with the parameters of La II 394.91 nm, Er 402.051 nm, Ce II 418.66 nm, Nd II 424.738 nm, Gd II 443.063 nm, and Pr 492.46 nm as the characteristic spectral lines, and the calibration curves were established for the quantitative analysis of the solutions of six rare earth elements (La, Er, Ce, Nd, Gd and Pr) with different concentrations. The results show that the fit coefficients R^2 of the calibration curves were above 0.99. The corresponding detection limits were 0.007 μg/mL, 0.045 μg/mL, 0.011 μg/mL, 0.019 μg/mL, 0.041 μg/mL, and 0.008 μg/mL. The proposed method is a simple, low-cost, and highly efficient way to improve the quality of the liquid-phase sample. Compared with the conventional LIBS method, the proposed method can significantly reduce the detection limit of REEs in liquid phase samples with simple sample preparation and low cost. It can serve as a basis for new rapid and accurate methods of measuring rare earth element types and contents in liquid phase samples.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); rare earth elements (REEs); spark-discharge; superhydrophobicity; liquid-phase samples

1 引 言

稀土元素(rare earth elements , REEs)被称为现代工业维生素,是发展现代工业和先进技术不可替代的资源,广泛应用于冶金、催化、电子、化工、绿色能源等各个领域[1-5]。在自然界中,REEs 相对分散,很少富集至可商业开采的程度[6]。在自然界中,REEs 倾向于多元素组合成矿,如氟碳铈、独居石、方解石和离子吸附稀土矿[7],这导致获得纯 REEs 往往需要复杂的提取过程。因此,稀土元素含量和种类的测定对矿产资源的勘探和开发、提取过程的质量控制和成本效益都至关重要[8]。与此同时,从废旧电池和电子垃圾等废弃物中回收 REEs 也日益受到重视[9]。例如苹果公司宣布其产品将于 2025 年前完全使用再生 REEs[10]。REEs 的再生回收产业中对稀土元素快速检测也有着巨大的需求。此外,在核工业中,REEs 是核裂变的主要产物,检测核燃料、废液、气溶胶中的 REEs 含量,可以为核反应过程和核污染监控提供重要信息。

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种原子发射光谱分析方法,具有快速、多元素同时检测、样品损耗少和远距离检测等优势[11-12]。当前 LIBS 已在土壤[13-15]、矿石[16-17]、煤[18] 等固相样品的 REEs 检测中显示出巨大的潜力,但只有少数报道关注了液体样品中 REEs 的检测。在核工业废水检测[19]、离子吸附型稀土矿开采[20]、稀土元素萃取分离[8] 等应用中有着大量的液相样品 REEs 检测需求。液相样品 LIBS 直接检测主要面临两个重要问题,由于液相样品存在液面波动、飞溅、等离子体猝灭导致的信号稳定性差和光谱信号弱 (特别是在稀土资源再生回收、核废水稀土元素监测等元素含量低的应用中)[21-22]。为此,不同的液体分析方法已经发展起来,包括射流法[23]、液滴法[24]、雾化法[25],这些方法虽然在一定程度上提高了精度和可重现性,但也显著增加了设备的复杂性。将液体样品进行液-固转换是另一种思路,例如冰冻法[26]、吸附法[27]、液滴衬底干燥法[28]。其中,吸附法的样品前处理耗时较长,冷冻法需要在液氮等实验条件下才能快速进行液-固转换。液滴衬底干燥法只需将液滴滴涂在衬底表面进行干燥即可,样品制备过程简单高效[29]。根据报道,在超疏水表面进行液-固转换可以进一步降低元素检出限。Dong 等人[30] 报道了一种采用超疏水界面富集液体样品并结合磁约束增强 LIBS 信号的方法。该方法在液体样品重金属检测中获得了良好的效果,但

由于超疏水界面表面液滴容易滑动, 难以在同一超疏水界面进行多个液滴同时制样, 制样效率低。此外, 研究人员还探索了多种各具特点的信号增强方法, 包括微波辅助 LIBS 法(micro-wave-assisted LIBS, MW-LIBS)[31]、纳米颗粒增强 LIBS 法(nanoparticle-enhancement LIBS, NE-LIBS)[32]、双脉冲 LIBS 法(double pulse LIBS, DP-LIBS)[33]、电火花增强 LIBS 法(spark-discharge LIBS, SD-LIBS)[34] 等, 其中电火花增强法在成本和操作便捷性方面展现了较大优势。

本研究将一种在衬底表面喷涂 Ultra-Ever Dry 喷雾制备超疏水液滴阵列的制样方法和 SD-LIBS 相结合, 提出一种超疏水阵列辅助电火花增强激光诱导击穿光谱(superhydrophobic array-assisted spark-discharge LIBS , SHA-SD-LIBS) 方法, 并将其用于分析液相样品中的 6 种稀土元素(La、Er、Ce、Nd、Gd、Pr)。该方法对稀土资源二次回收、稀土废矿生态修复治理、稀土元素均衡利用、稀土提取工艺优化研究等领域具有潜在的应用价值。

2　实验部分

2.1　实验设备和谱线选择

实验装置如图 1(彩图见期刊电子版)所示。装置主要由 Nd:YAG激光器(Ultra50, Big Sky Laser, 脉冲能量 50 mJ, 波长 1 064 nm, 重复频率 10 Hz)、三维移动样品台、延时器(DG535, Stanford)、光谱仪(MX2500+, 海洋光学, 5 通道, 光谱范围 198~728 nm, 分辨率 0.06~0.11 nm)、火花放电装置(输出电压为 8~10 kV, 钨针极距 3 mm, 放电频率为 10 KHz)和计算机组成。实验时, 脉冲激光产生的等离子体在高压电火花的作用下实现了再次加热和激发, 从而提升了光谱强度。

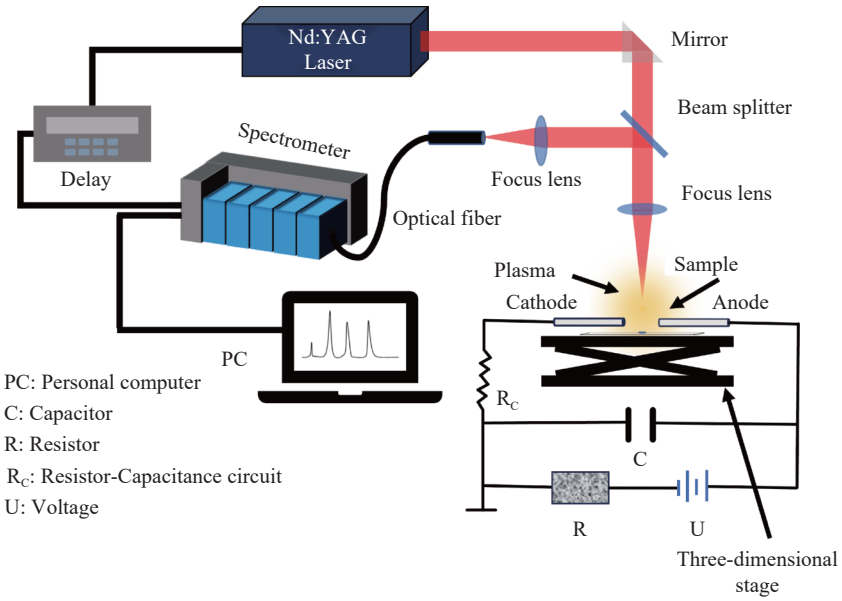


图 1　SD-LIBS 设置示意图

Fig. 1　Schematic diagram of SD-LIBS setup

为了在实验中获得最佳的光谱强度和信噪比(SNR), 经过优化, 光谱采集时间与激光脉冲之间的时延设置为 0.7 μs, 光谱仪积分时间设置为 4 μs。透镜焦距为 50 mm, 产生烧蚀坑直径约为 0.3 mm(小于液滴沉积斑尺寸)。选择波长在 202.48~204.45 nm 范围的标准差作为背景噪声波段信息。每个光谱通过在样品表面不同位置累计 18 次烧蚀射击的信号进行平均获得。图 2(彩图见期刊电子版)显示了一个典型的光谱, 实验测得的谱线数据与美国国家标准与技术研究院(NIST)数据库中的数据进行了对比, 选择与衬底材料元素谱线无干扰的 La II 394.91 nm、Er 402.051 nm、Ce II 418.66 nm、Nd II 424.738 nm、Gd II 443.063 nm 和 Pr 492.46 nm 作为分析线。进行放电辅助增强实验时, 钨针电极水平放置在液滴干燥后的样品表面上方(钨针与样品表面相距 2 mm), 通过高压放电对脉冲激光激发的等离子体再次加热和激发。

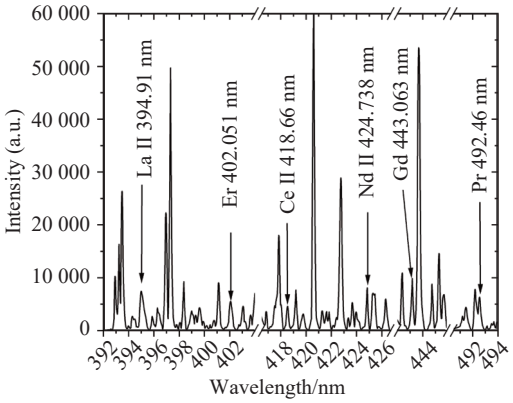


图 2 采用超疏水阵列和电火花结合增强典型稀土 LIBS 光谱

Fig. 2 Typical rare-earth LIBS spectra enhanced using a combination of superhydrophobic arrays and spark-discharge

2.2 样品制备

将一定量的 La_2O_3、CeO_2、Gd_2O_3、Nd_2O_3、Pr_6O_{11}、Er_2O_3(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)分别加入至 1.0 M 的盐酸溶液(阿拉丁生化科技有限公司)中，制备含有 6 种稀土元素(La、Er、Ce、Nd、Gd、Pr)的原液。随后，通过加入去离子水(电阻率 18.2 MΩ·cm)将原液稀释成不同浓度的标准溶液，各标准液体样品的浓度和编号详情见表 1。实验中使用载玻片(尺寸为 25.4 mm × 76.2 mm，厚 1.2 mm，潘黄镇文礼玻璃仪器厂，主要含 Si、Ca、Na 元素)作为衬底材料。载玻片用无水乙醇和去离子水各清洗三遍，然后烘干以获得洁净干燥的表面，将 Ultra-Ever Dry 超疏水材料(深圳维晶高新材料科技有限公司)喷涂于处理后的载玻片表面上，喷涂后静置 1 小时以上，即可获得超疏水涂层。以 7 mm 为间隔，依次使用划玻笔在超疏水表面轻戳破坏超疏水涂层，在涂层表面形成一个直径约 0.8 mm 的圆形亲水区域。随后使用去离子水对机械处理后的超疏水涂层产生的碎屑进行清洗，从而获得含有亲水区域凹痕的超疏水阵列衬底(Superhydrophobic array , SHA)，这样得到的超疏水界面水接触角高达 160°，如图 3(b)所示。

表 1 各稀土元素在标准溶液中的浓度 (μg/mL)

Tab. 1 Concentration of each rare earth element in standard solution (μg/mL)

Sample No.	La	Er	Ce	Nd	Gd	Pr
1	0.1	1.5	0.6	0.75	1.0	0.1
2	0.2	2	0.7	1.0	1.5	0.2
3	0.3	2.5	0.8	1.25	2	0.3
4	0.4	3	0.9	1.5	2.5	0.4
5	0.5	3.5	1.0	1.75	3	0.5
6	0.6	4	1.1	2	3.5	0.6

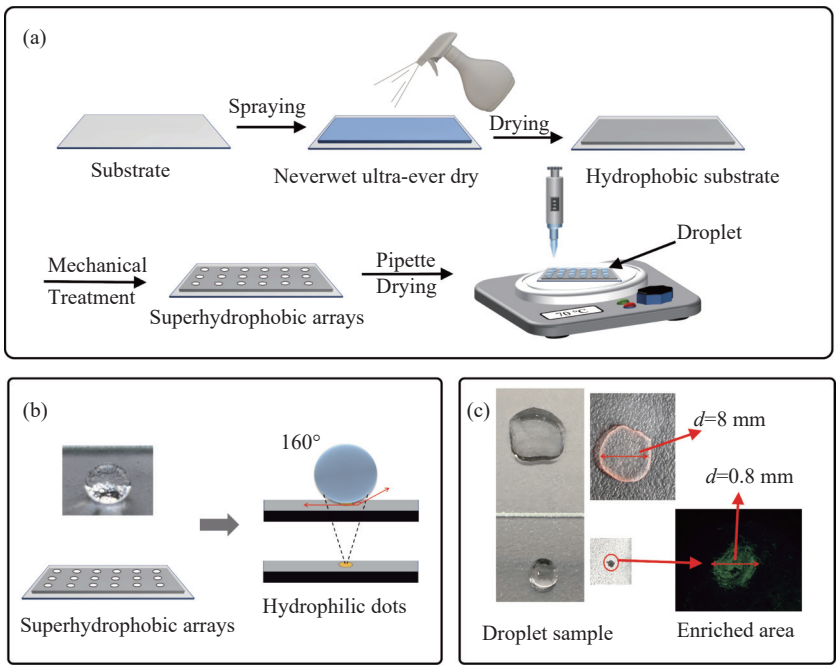


图 3 (a)超疏水阵列衬底制备及实验过程；(b)液相稀土在超疏水阵列上的亲水区域浓缩过程和接触角；(c)载玻片(上)和超疏水阵列(下)下液相稀土液滴和烘干后的富集区域

Fig. 3 (a) Preparation and experimental process of superhydrophobic array substrate; (b) concentration process and contact angle of liquid-phase rare earth elements on hydrophilic regions of superhydrophobic arrays; (c) liquid-phase rare earth droplets and enriched regions after drying on a slides (top) and superhydrophobic arrays (bottom)

通过移液枪将 40 μL 液滴直接滴涂在载玻片和超疏水阵列衬底上, 并置于恒温加热器中以 70 °C 温度将液滴快速烘干(载玻片与超疏水阵列衬底烘干时间一致), 以此获得固相样品。图 3(c)为样品滴涂在载玻片和超疏水阵列的液滴烘干前后的对比图。

3　结果与结论

3.1　超疏水阵列对 LIBS 信号的增强效果

超疏水表面液滴干燥过程中的聚集效应是一种非常有前途的提高检测灵敏度的简单方法, 当液相稀土溶液滴加到超疏水阵列中时, 由于水和亲水点间的相互作用力, 液相稀土溶液被固定在亲水性区域[35]。随后, 将超疏水阵列放置在恒温加热器上进行加热, 使得液相稀土溶液定向浓缩在亲水性区域。在蒸发过程中, 液滴与固体和空气的边界线被定义为三相线, 三相线的行为在很大程度上受到固体界面阻力的影响。没有超疏水结构的玻璃表面不能捕获液相和固相之间的空气, 因此液滴和玻璃界面可以充分接触, 增加三相线运动的阻力, 导致三相线被钉住。同时, 液滴边缘的蒸发速率比中心的蒸发速率快, 在液滴内部形成环流(Marangoni 效应), 将目标带到接触线区域, 最终形成明显的咖啡环效应。相比之下, 具有超疏水结构的界面可以在液相和固相之间捕获一层空气, 从而大大减少液滴与界面的接触面积。这显著降低了固体界面对三相线的阻力, 从而使得液滴最终可以收缩到一个小点(图 3c)。

为了评估超疏水涂层对 LIBS 信号的增强效果, 使用移液枪将表 1 中的 4 号标准溶液滴涂到超疏水阵列衬底和载玻片衬底上, 在每个衬底表面的不同位置采集液斑区域光谱, 共获取 20 个光谱数据的谱线峰值强度。最终得到的光谱信号如图 4(彩图见期刊电子版)所示, 误差条反映了使用相同衬底获得的谱线强度的标准偏差。结果显示, 超疏水涂层显著增强了光谱信号强度。与载玻片直接固-液转换相比, 超疏水阵列上 6 种稀土元素(La、Er、Ce、Nd、Gd、Pr)的光谱强度分别增强了 30.75 倍、30.90 倍、26.88 倍、22.07 倍、27.10 倍、38.57倍。同时, 使用超疏水阵列衬底得到的相对标准偏差(RSD)平均约为 5% 左右, 而载玻片衬底的 RSD 则约为 10%。这是由于在使用载玻片衬底时, 液滴的扩散存在不确定性, 因此会出现不同的扩散面积和形状, 而使用超疏水阵列作为衬底时, 40 μL 液滴的投影面积明显小于载玻片为衬底时的投影面积, 如图 3(c)所示。同时, 由于超疏水阵列具有直径为 0.8 mm 的亲水区域, 极大程度上限制了液滴的扩散。在液滴干燥阶段, 液滴将定向浓缩在亲水区域。相比之下, 载玻片上的液斑尺寸更大且形状不规则, 直径约为 8 mm, 形成明显的咖啡环效应, 降低了 LIBS 信号的强度和稳定性。因此, 超疏水阵列衬底表现出了更高的光谱信号和更低的相对标准偏差(RSD)。

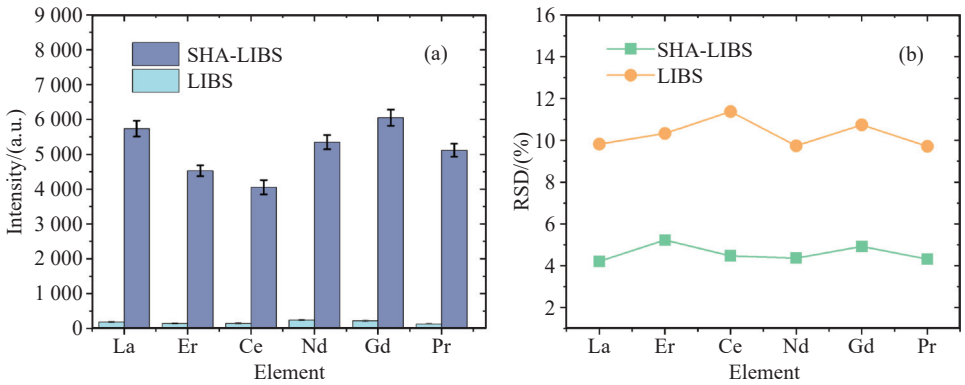


图 4　使用载玻片和 SHA 衬底下的光谱强度(a)和 RSD(b)

Fig. 4　Spectral intensities (a) and RSD (b) using slides and SHA substrate

3.2　火花放电对 LIBS 信号的增强效果

利用火花放电辅助激光诱导击穿光谱(Spark Discharge-Laser Induced Breakdown Spectroscopy, SD-LIBS)可以显著增强 LIBS 光谱信号。当激光激发样品产生初始等离子体时, 高压产生的瞬时的高功率电流通过高压电极放电实现二次加热和

激发，这一过程增加了等离子体的温度和密度，从而提高了光谱信号强度。

在先前最佳的实验条件基础上，我们将 SD-LIBS 和超疏水阵列（SHA）衬底相结合（Superhydrophobic array-assisted spark-discharge LIBS, SHA-SD-LIBS），研究 SD-LIBS 在超疏水阵列衬底下对光谱信号的影响。实验中，通过移液枪将表 1 中的 4 号标准溶液滴加到超疏水阵列衬底上，探讨在使用 SHA 衬底下电火花辅助 LIBS 对信号强度的影响，其中每个样品的放电电压都为 8.5 kV。获取了 20 个光谱数据。最终得到的光谱信号结果如图 5 示。在 SHA-SD-LIBS 条件下，稀土元素的光谱信号强度显著高于 SHA-LIBS 条件下的信号强度。与 SHA-LIBS 相比，SHA-SD-LIBS 条件下的 6 种稀土元素（La、Er、Ce、Nd、Gd、Pr）光谱信号增强了 1 至 2 倍。这说明 SHA-SD-LIBS 方法可以为 LIBS 检测稀土元素提供更强的光谱信号。这是由于火花放电实现了等离子体的再次加热和激发，使等离子体温度和密度得到了增加，从而导致光谱信号强度增加。此外，在 SHA-LIBS 与 SHA-SD-LIBS 条件下的 RSD 均在 6% 以下，表明这两种方法均具有较高的信号稳定性。

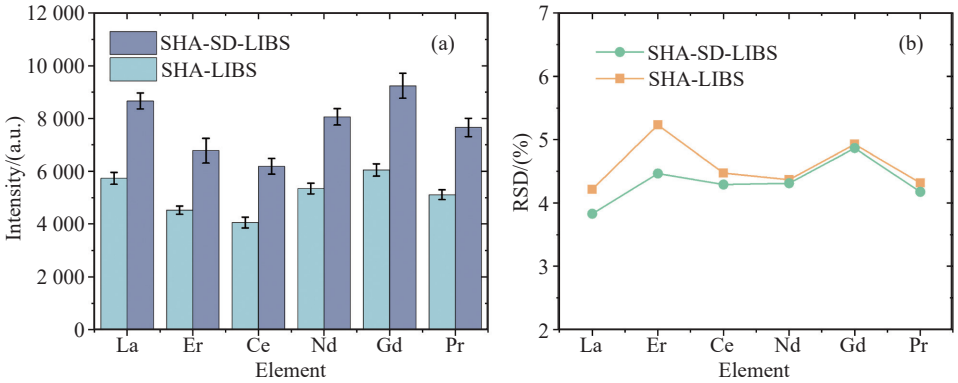


图 5 使用 SHA-LIBS 和 SHA-SD-LIBS 下的光谱强度（a）和 RSD（b）

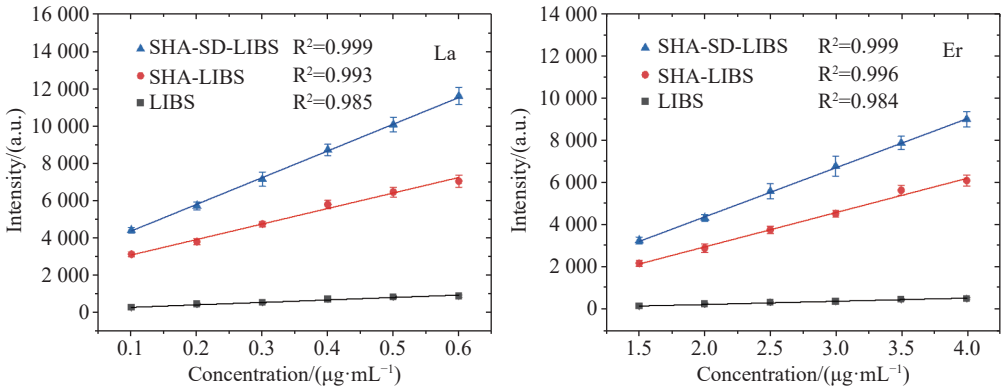
Fig. 5 Spectral intensities (a) and RSD (b) under the use of SHA-LIBS and SHA-SD-LIBS

3.3 检出限分析

为了进一步研究稀土元素浓度与光谱强度之间的关系，并确定稀土元素的检出限，在不同标准浓度下进行了稀土元素光谱强度实验。每个浓度下收集了 10 个光谱，共 50 个光谱数据。基于这些数据建立了浓度与光谱强度关系的定标曲线，如图 6（彩图见期刊电子版）所示。图中每个点对应该浓度上每 10 个光谱的平均值，误差条反映了每 10 个光谱的标准偏差。相应的平均相对标准偏差（ARSD）和检出限（LOD）如表 2 所示。LOD 由下列表达式确定：

$$LOD = \frac{3\sigma_B}{S} \quad , \tag{1}$$

其中，σ_B 是背景的标准差，S 是定标曲线的斜率。



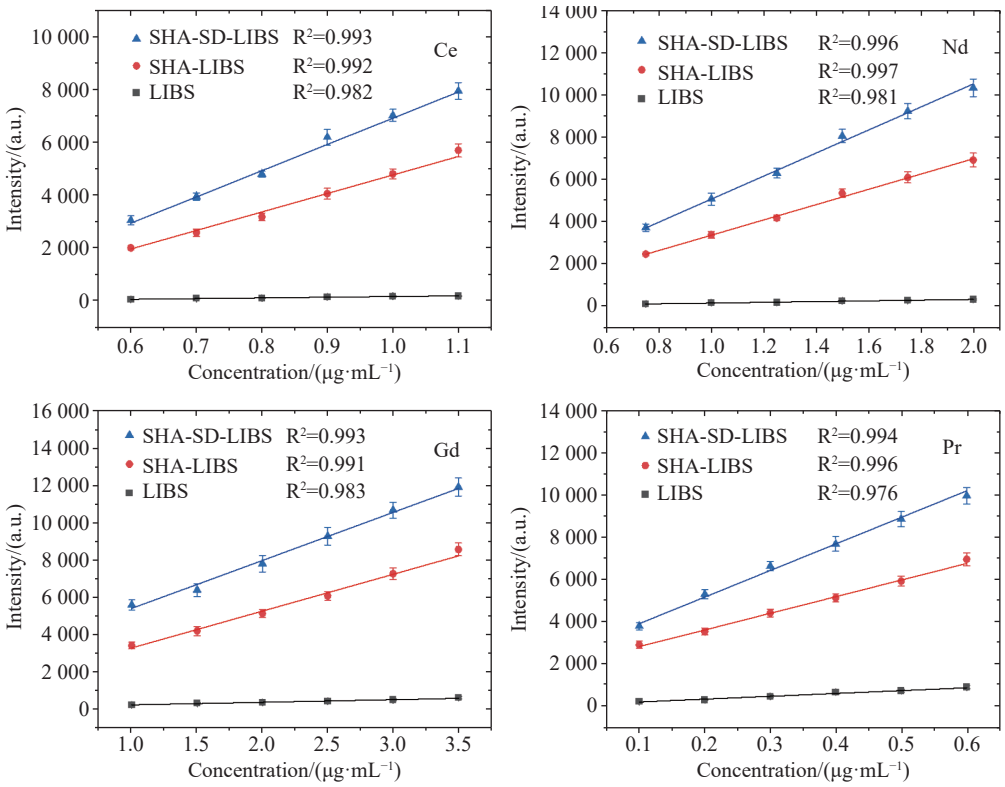


图 6　载玻片、SHA-LIBS 和 SHA-SD-LIBS 下的 6 种稀土元素 (La、Er、Ce、Nd、Gd、Pr) 的校正曲线, 误差条反映了 10 个光谱的标准偏差

Fig. 6　Calibration curves for six rare earth elements (La, Er, Ce, Nd, Gd, Pr) under slide, SHA-LIBS, and SHA-SD-LIBS, with error bars reflecting the standard deviation of 10 spectra

表 2　采用不同方法测定稀土元素的平均相对标准偏差 (ARSD) 和检出限 (LOD)

Tab. 2　Mean relative standard deviation (ARSD) and limit of detection (LOD) of rare earth elements determined using different methods

Element	ARSD(%)			LOD(μg/mL)		
	SHA-SD-LIBS	SHA-LIBS	LIBS	SHA-SD-LIBS	SHA-LIBS	LIBS
La	3.83	4.22	9.82	0.007	0.013	0.079
Er	4.47	5.23	10.33	0.045	0.065	0.697
Ce	4.29	4.47	11.38	0.011	0.015	0.398
Nd	4.31	4.37	9.74	0.019	0.029	0.608
Gd	4.87	4.93	10.74	0.041	0.053	0.755
Pr	4.18	4.32	9.71	0.008	0.013	0.079

结果表明, SD-LIBS 与 SHA 结合后得到的 6 种元素的定标曲线线性相关系数(R^2)均在 0.99 以上。以 La 为例, SHA-SD-LIBS 和 SHA-LIBS 与载玻片直接液-固转换 LIBS 方法相比, ARSD 值分别从 9.82% 降低至 3.83% 和 4.22%, 而 LOD 分别从 0.079 μg/mL 降低至 0.007 μg/mL 和 0.013 μg/mL。其他稀土元素(Er、Ce、Nd、Gd、Pr)也显示出类似的结果。这些结果表明, SHA-SD-LIBS 方法在提高稀土元素定量分析的灵敏度和稳定性方面具有显著优势。

4　结　论

本文将超疏水阵列辅助电火花增强激光诱导击穿光谱(SHA-SD-LIBS)用于液相稀土元素测定, 并研究了载玻片、超疏水阵列和电火花增强对检测性能的影响。研究结果表明: (1)与载玻片衬底相比, 超疏水衬底能更好地控制液滴扩散, 一定程度上避免了咖啡环效应, 显著提升光谱信号强度和稳定性。同时, 超疏水阵列衬底具有速度快、成本低和制作简单的特点; (2)在电火花和超疏水阵列结合的条件下, LIBS 的信号强度和稳定性显著增强。6 种稀土元素(La、Er、Ce、Nd、Gd、Pr)的定标曲线线性相关系数 R^2均在 0.99 以上, 对应的检出限(LOD)分别为 0.007 μg/mL、0.045 μg/mL、0.011 μg/mL、0.019 μg/mL、

0.041 μg/mL 和 0.008 μg/mL。与载玻片直接液-固转换 LIBS 相比，检出限降低了 1 个量级。

该方法具有操作简单，高灵敏度和稳定性的快速检测等优点。这种方法在离子吸附稀土矿勘探、稀土提取工艺、稀土资源再生和回收利用以及核工业废水监测等方面具有很大的应用前景。

参考文献：

[1] BALARAM V. Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact[J]. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10(4): 1285-1303.

[2] 任权兵，钟鸣，郑波，等. 稀土元素改性钒基固溶体储氢合金研究进展[J]. 应用化学，2023, 40(12)：1601-1612.
REN Quan-Bing, ZHONG Ming, ZHENG Bo, *et al*.. Research Progress on Rare Earth Element Modified V-Based Solid Solution Hydrogen Storage Alloys[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2023, 40(12): 1601-1612. (in Chinese)

[3] 张瑞起，常宇，刘作家，等. 稀土荧光探针用于快速检测乙肝表面抗原[J]. 应用化学，2024, 41(12)：1760-1769.
ZHANG R Q, CHANG Y, LIU Z J, *et al*.. Rare earth fluorescent probes for rapid detection of hepatitis B surface antigen[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2024, 41(12): 1760-1769. (in Chinese)

[4] 刘宏伟，陈雪峰，黎树春，等. 电感耦合等离子体串联质谱测定高纯稀土及稀土氧化物中超痕量铁[J]. 分析化学，2023, 51(9)：1518-1525.
LIU H W, CHEN X F, LI SH C H, *et al*.. Determination of ultra-trace iron in high purity rare earth and rare earth oxide by inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(9): 1518-1525. (in Chinese)

[5] 商宗玲，张昭，赵凤玉. 稀土修饰对 Cu/Al_2O_3 催化乙酰丙酸乙酯加氢性能的影响[J]. 应用化学，2024, 41(3)：340-348.
SHANG Z L, ZHANG CH, ZHAO F Y. Effect of Rare Earth Modification on the Catalytic Performances of Cu/Al_2O_3-Based Catalysts for Hydrogenolysis of Ethyl Levulinate[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2024, 41(3): 340-348. (in Chinese)

[6] MIGASZEWSKI Z M, GAŁUSZKA A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(5): 429-471.

[7] HAQUE N, HUGHES A, LIM S, *et al*.. Rare earth elements: overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact[J]. *Resources*, 2014, 3(4): 614-635.

[8] CHEN Z Y, LI ZH, CHEN J, *et al*.. Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1): 107104.

[9] AMBAYE T G, VACCARI M, CASTRO F D, *et al*.. Emerging technologies for the recovery of rare earth elements (REEs) from the end-of-life electronic wastes: a review on progress, challenges, and perspectives[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(29): 36052-36074.

[10] R. TODAY. Apple sets recycled-content goals for 2025[EB/OL]. https://www.recyclingtoday.com/news/apple-sets-2025-recycled-content-goals/.

[11] ANDRADE D F, PEREIRA-FILHO E R, AMARASIRIWARDENA D. Current trends in laser-induced breakdown spectroscopy: a tutorial review[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2021, 56(2): 98-114.

[12] 刘小亮，孙少华，孟祥厅，等. 激光诱导击穿光谱法测定稀土矿区土壤中钐含量[J]. 中国光学，2022, 15(4)：712-721.
LIU X L, SUN SH H, MENG X T, *et al*.. Measurement of Sm in rare earth mineral soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Optics*, 2022, 15(4): 712-721. (in Chinese).

[13] RETHFELDT N, BRINKMANN P, RIEBE D, *et al*.. Detection of rare earth elements in minerals and soils by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) using interval PLS[J]. *Minerals*, 2021, 11(12): 1379.

[14] HE ZH Q, LIU L, HE ZH Q, *et al*.. Matrix effect suppressing in the element analysis of soils by laser-induced breakdown spectroscopy with acoustic correction[J]. *Plasma Science and Technology*, 2023, 25(12): 125504.

[15] 李悦，张国霞，蔡朝晴，等. 大气压辉光放电结合圆柱约束增强激光诱导击穿光谱应用于土壤中稀土元素的检测[J]. 分析化学，2022, 50(9)：1384-1390.

LI Y, ZHANG G X, CAI ZH Q, *et al*.. Atmospheric pressure glow discharge combined with cylindrical confinement enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for determination of rare earth in soil[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(9): 1384-1390. (in Chinese).

[16] LI X Q, YAN CH H, AN D Y, *et al*.. Rapid quantitative analysis of rare earth elements Lu and Y in rare earth ores by laser induced breakdown spectroscopy combined with iPLS-VIP and partial least squares[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(22): 15347-15355.

[17] DENG ZH W, HAO ZH Q, LIU L, *et al*.. Detection of Y, La, Yb, and Dy elements in rare earth ores by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Laser Applications*, 2023, 35(2): 022003.

[18] LIU Y L, WANG D M, REN X H. Rapid quantitation of coal proximate analysis by using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Energies*, 2022, 15(8): 2728.

[19] MAITY U K, MANORAVI P, JOSEPH M, *et al*.. Laser-induced breakdown spectroscopy for simultaneous determination of lighter lanthanides in actinide matrix in aqueous medium[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2022, 190: 106393.

[20] HE Q, QIU J, CHEN J F, *et al*.. Progress in green and efficient enrichment of rare earth from leaching liquor of ion adsorption type rare earth ores[J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(3): 353-364.

[21] KEERTHI K, GEORGE S D, KULKARNI S D, *et al*.. Elemental analysis of liquid samples by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): challenges and potential experimental strategies[J]. *Optics & Laser Technology*, 2022, 147: 107622.

[22] 侯冠宇, 王平, 佟存柱. 激光诱导击穿光谱技术及应用研究进展[J]. 中国光学, 2013, 6(4): 490-500.
HOU G Y, WANG P, TONG C ZH. Progress in laser-induced breakdown spectroscopy and its applications[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(4): 490-500. (in Chinese).

[23] SKOČOVSKÁ K, NOVOTNÝ J, PROCHAZKA D, *et al*.. Optimization of liquid jet system for laser-induced breakdown spectroscopy analysis[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(4): 043116.

[24] CONTRERAS V, VALENCIA R, PERALTA J, *et al*.. Chemical elemental analysis of single acoustic-levitated water droplets by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(10): 2260-2263.

[25] WILLIAMS A N, PHONGIKAROON S. Elemental detection of cerium and gadolinium in aqueous aerosol using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, 70(10): 1700-1708.

[26] ITO Y, UEKI O, NAKAMURA S. Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytica chimica acta*, 1995, 299(3): 401-405.

[27] 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(1): 10443.

[28] CHEN N, SHEN X J, LI B, *et al*.. Sensitive determination of rare earth elements in liquid samples by spatial confinement assisted surface enhanced laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics & Laser Technology*, 2024, 170: 110279.

[29] 任文心, 杨亮, 赵韩, 等. 激光诱导击穿光谱定量分析全血中的锂元素[J]. 分析化学, 2024, 52(4): 559-565.
REN W X, YANG L, ZHAO H, *et al*.. Quantitative analysis of lithium element in whole blood using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2024, 52(4): 559-565. (in Chinese).

[30] DONG D M, JIAO L Z, DU X F, *et al*.. Ultrasensitive nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using a super-hydrophobic substrate coupled with magnetic confinement[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(33): 4546-4549.

[31] ABU KASIM A F, WAKIL M A, GRANT K, *et al*.. Aqueous ruthenium detection by microwave-assisted laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Plasma Science and Technology*, 2022, 24(8): 084004.

[32] WANG M P, PAN C Y, LU Y, *et al*.. Detection of copper in solution by laser-induced breakdown spectroscopy based on nanoparticle chip[J]. *Optical Engineering*, 2022, 61(6): 061408.

[33] ALKALLAS F H, MOSTAFA A M, TRABELSI A B G, *et al*.. Effect of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy towards steel alloy in different gaseous media[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 320: 129443.

[34] PÉREZ-RODRÍGUEZ M, DIRCHWOLF P M, SILVA T V, *et al*.. Fast spark discharge-laser-induced breakdown spectroscopy method for rice botanic origin determination[J]. *Food chemistry*, 2020, 33: 127051.

[35] WU M F, WANG X, NIU G H, *et al*.. Ultrasensitive and simultaneous detection of multielements in aqueous samples based on biomimetic array combined with laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(29): 10196-10203.

作者简介：

陈　楠(1992—)，男，江西赣州人，博士，讲师，硕士生导师，2015 年于贵州大学测控技术与仪器专业获得学士学位，2018 年于吉林大学获得工学硕士学位，2022 年于中科院微电子研究所获得工学博士学位。主主要从事光电智能传感、激光光谱学等方面的研究。E-mail: chennan@ecjtu.edu.cn

《发 光 学 报》

—EI 核心期刊（物理学类；无线电电子学、电信技术类）

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于 1980 年创刊，曾于 1992 年，1996 年，2000 年和 2004 年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”，并于 2000 年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000 年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自 1999 年；美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自 2000 年；美国《剑桥科学文摘社网站》自 2002 年；日本《科技文献速报》(CBST，JICST)自 2003 年已定期收录检索该刊论文；2008 年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊；2010 年被美国“EI”确定为源期刊。2001 年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中，《发光学报》被评为“双效期刊”。2002 年获中国科学院 2001 ~2002 年度科学出版基金“择重”资助。2004 年被选入《中国知识资源总库・中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大，主要反映本学科专业领域的科研和技术成就，及时报道国内外的学术动态，开展学术讨论和交流，为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自 2011 年改为月刊，A4 开本，144 页，国内外公开发行。国内定价：100 元，全年 1200 元，全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用，踊跃投稿。

地　址：长春市东南湖大路 3888 号
《发光学报》编辑部
邮　编：130033
电　话：(0431)86176862，84613407
E-mail：fgxbt@126.com

国内统一刊号：CN 22-1116/O4
国际标准刊号：ISSN 1000-7032
国内邮发代号：12-312
国外发行代号：4863BM
http：//www.fgxb.org