

· 监测技术 ·

太赫兹时域光谱法测定水中重金属离子

李梅¹, 刘聪¹, 曹毅¹, 梁漫春²

(1. 清华大学合肥公共安全研究院环境安全研究中心, 安徽 合肥 230026;

2. 清华大学工程物理系, 北京 100083)

摘要:采用太赫兹时域光谱法采集溶液时域数据, 经过去噪和时域分析, 汞、镉、铜离子溶液分别在频率为 1.7 THz、0.7 THz、1.2 THz 位置上建立线性模型, 得到拟合效果最佳的决定系数, 分别为 0.969、0.896、0.932。该方法检出限为 0.001 mg/L~0.002 mg/L, 空白加标样 6 次测定结果的 RSD 为 2.0%, 加标回收率为 94.0%~102%。将该方法用于测定某污水处理厂两个进口的实际水样, 结果汞离子未检出。

关键词:汞; 镉; 铜; 太赫兹时域光谱法; 光学参数计算模型; 水质

中图分类号: O657.38; O657.37 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2024)03-0047-04

Determination of Heavy Metal Ions in Water by Terahertz Time-Domain Spectroscopy

LI Mei¹, LIU Cong¹, CAO Yi¹, LIANG Manchun²

(1. Environmental Safety Research Center, Hefei Institute for Public Safety Research, Tsinghua University, Hefei, Anhui 230026, China; 2. Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100083, China)

Abstract: Terahertz time-domain spectroscopy was used to collect time-domain data of solutions. After denoising and time-domain analysis, linear models were established for mercury, cadmium and copper ion solutions at frequencies of 1.7 THz, 0.7 THz and 1.2 THz respectively, and the determination coefficients with the best fitting effect were 0.969, 0.896 and 0.932, respectively. The method detection limit were from 0.001 mg/L to 0.002 mg/L, the RSD of 6 measurements of spiked blank samples was 2.0%, and the recoveries were from 94.0% to 102%. Applying this method in monitoring practical water samples from two inlets of a sewage treatment plant, mercury ion was not detected.

Key words: Hg; Cd; Cu; Terahertz time-domain spectroscopy; Optical parameter calculation model; Water quality

近年来, 重金属离子在水环境中迁移、转化和富集越发引起相关部门的重视^[1-2], 建立快速、灵敏、经济、安全的水中重金属离子检测技术对水资源保护有一定意义。太赫兹时域光谱技术 (THz-TDS) 已成为研究物质结构和性质的一种重要手段, 主要应用于污染物检测、生物检测和食品安全检测 3 个方面^[3-4], 具有灵敏度高、探测速度快等优点, 是一种新型检测方法^[5-7]。利用 THz-TDS 法测定水中重金属离子, 可获取重金属离子在水中吸收系数和透过率随时间变化的关系, 从而实现对重金属离子的定量检测^[8-10]。今采用 THz-TDS 法测

定水中汞、镉、铜离子, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

LF 7808 型太赫兹时域光谱仪, BATOP 公司。

CuSO₄·5H₂O (分析纯), 上海程欣实业有限

收稿日期: 2023-05-08; 修订日期: 2024-03-11

基金项目: 安徽省科技重大专项“跨界水污染快速预警溯源关键技术及装备研发”基金资助项目 (202003a07020010)

作者简介: 李梅 (1987—), 女, 安徽合肥人, 副研究员, 博士, 研究方向为水环境安全监测、溯源分析等。

公司;镉离子标准溶液(分析纯),广州和为医药科技有限公司;汞离子标准溶液(分析纯),上海科醚化学科技有限公司。

配制 200 mg/L 的汞、镉离子标准使用液,再用超纯水逐级稀释,配制成 0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L 的混合标准系列。将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于超纯水,配制得到 500 mg/L 的铜离子标准使用液,再用超纯水逐级稀释,配制成 0 mg/L、25.0 mg/L、50.0 mg/L、75.0 mg/L、100 mg/L、125 mg/L、150 mg/L、175 mg/L、200 mg/L 的标准系列^[11-12]。

1.2 样品预处理

由于水样中可能含有大量金属离子,会对 THz-TDS 测定产生一定干扰,在预处理前,须用盐酸与氢氟酸混合溶液对水样做沉淀处理。利用离心分离法,将沉淀物质从液体中分离出来,同时调节水溶液的酸碱度^[13-15],以降低重金属离子对 THz-TDS 信号的干扰,提高仪器的探测灵敏度。取 50 mL 水样,加入 50 mL 的甲醇,混匀,确保溶剂与水充分接触,降低水的极性。混合溶液静置 15 min,使金属离子与有机溶剂充分发生络合反应,用适当的过滤器(如滤纸或微孔滤膜)过滤溶液,去除形成的沉淀物或固体颗粒^[16-17]。

1.3 仪器条件

THz-TDS 仪器的输出激光脉冲为 80 MHz,输出波段为 780 nm ~ 1 560 nm,脉宽 $< 1 \times 10^{-13}$ s,有效测试范围为 0 THz ~ 3.5 THz,全反射模块折射率为 3.324, S 偏振,电场方向为垂直于入射面。

1.4 建立光学参数计算模型

由于 THz-TDS 仪器较精密,环境、人工操作等因素都会产生一定幅度噪声。为得到水中重金属离子的准确检测结果,须进行模型构建,利用二阶导数、离散余弦变换等对得到的光谱数据进行去噪。THz 信号的分析主要采用时域和频域方法,其中时域分析法包括傅里叶变换、小波变换、神经网络及最小二乘支持向量机等方法。一般需要对数据进行预处理,包括频谱分析、滤波、平滑及提取特征峰等,以得到最优信号。

通过以上分析,得到光学参数计算模型。在 THz 的衰减全反射过程中,THz 波的输出信号 $E_{\text{out}}(\omega)$ 与输入信号 $E_{\text{in}}(\omega)$ 之间的关系主要是通过全反射系数 r 决定,之间的关系如下。

$$E_{\text{out}}(\omega) = E_{\text{in}}(\omega)r \quad (1)$$

$$r = \frac{\bar{n}_1 \cos\theta - \bar{n}_2 \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_2} \sin\theta\right)^2}}{\bar{n}_1 \cos\theta + \bar{n}_2 \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_2} \sin\theta\right)^2}} \quad (2)$$

$$\bar{n}_2 = 1 - \frac{c}{\omega d} \varphi(\omega) \quad (3)$$

式中: θ 为发射波照射到溶液平面过程中的入射角,°; \bar{n}_1 为装置内部对比棱镜的自身折射率,一般与材质有关,且相同仪器的棱镜折射率一般相同; \bar{n}_2 为含有重金属离子的溶液折射率; d 为样片厚度,mm。

根据上式计算结果,能够得到相应的重金属离子溶液的折射率 $\alpha(\omega)$,见式(4)。

$$\alpha(\omega) = -\frac{2}{d} \ln \frac{E_{\text{sam}}(\omega) \times [\bar{n}_2(\omega) + 1]^2}{E_{\text{ref}}(\omega) \times 4\bar{n}_2(\omega)} \quad (4)$$

式中: $E_{\text{sam}}(\omega)$ 为时域参考信号, MHz; $E_{\text{ref}}(\omega)$ 为样品信号, MHz。

1.5 测定方法

为保证测定结果不受太多外界干扰,在实验室搭建 THz-TDS 的测量装置,内部结构示意图见图 1。

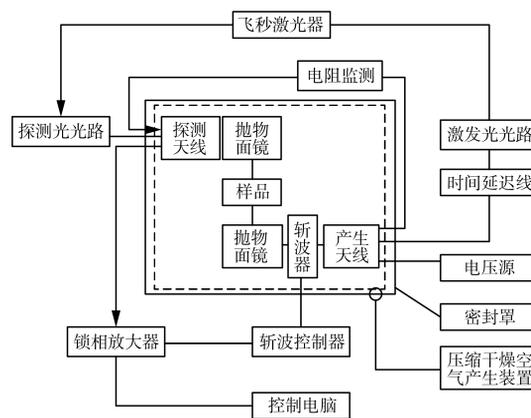


图1 内部结构示意图

Fig. 1 Internal structure diagram

由图 1 可见,通过发射 THz 激光脉冲并将其入射到样品表面,根据样品内部物质的光学特性,一部分光会反射,一部分光进入样品内部并发生衰减。穿过样品的衰减光脉冲会返回光路,可通过探测器采集信号。通过分析反射信号的强度和特征,可以确定样品中重金属离子的类型和质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同样本的 THz-TDS 分析

将汞、镉、铜离子标准溶液与超纯水分别在 1.3 条件下测定,得到不同重金属离子的 THz-TDS 数据的平均值。不同的重金属离子溶液与超纯水之间的幅值和延时虽有差异,但可通过幅值和延时直观地区分出重金属的类别。

2.2 光学参数分析

经过去噪处理之后,得到汞离子标准系列的光谱吸收系数,结果见图 2。

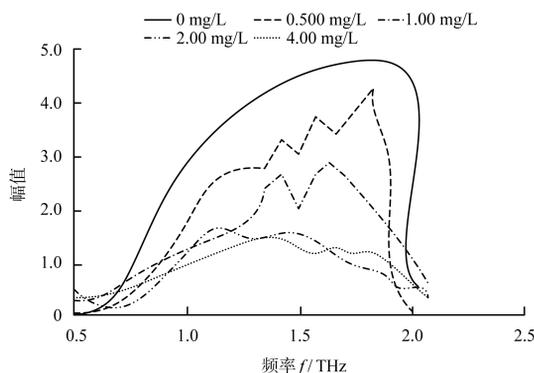


图 2 汞溶液吸收系数谱

Fig. 2 Absorption coefficient spectrum of mercury solution

根据图 2 的曲线变化走势,选择频率为 1.3 THz 和 1.7 THz 的位置建立线性模型,得到式(5)。

$$\begin{cases} y_1 = 1.320 \times 10^{-7}x - 1.253 \times 10^{-7} \\ y_2 = -2.654 \times 10^{-7}x + 4.321 \times 10^{-7} \end{cases} \quad (5)$$

在选择的两个频率点中,得到的线性模型决定系数分别为 0.835 和 0.969,综合对比频率点的建模结果, y_2 决定系数更大,故线性模型 y_2 的拟合效果更好。

按照上述流程,对镉溶液进行相同的操作。得到镉标准系列的光谱吸收系数,结果见图 3。

根据镉标准溶液吸收系数谱的曲线走势,选择频率为 0.7 THz 和 1.4 THz 的位置建立线性模型,得到式(6)。

$$\begin{cases} y_3 = 3.621 \times 10^{-8}x + 5.631 \times 10^{-8} \\ y_4 = 5.361 \times 10^{-8}x - 0.517 \times 10^{-8} \end{cases} \quad (6)$$

在选择的两个频率点中,得到的线性模型决定系数分别为 0.896 和 0.714,综合对比频率点的建模结果,线性模型 y_3 的拟合效果更好。同理,得到铜溶液的光学参数,在频率为 1.2 THz 位置上建立

线性模型 $y_5 = 6.321 \times 10^{-8}x - 1.423 \times 10^{-8}$,决定系数为 0.932。

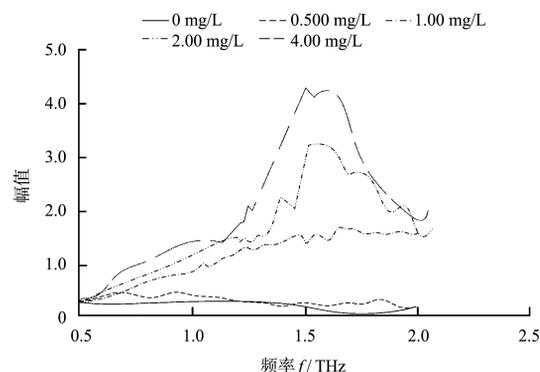


图 3 镉溶液吸收系数谱

Fig. 3 Absorption coefficient spectrum of cadmium solution

2.3 检测模型结果分析

在 1.3 条件下,用 THz-TDS 法测定 3 种重金属离子的标准系列,得到的时域数据进行去噪处理。同时,用基于表面增强拉曼光谱技术的测定方法进行相同的测试,将其结果作为对照组,并将两种方法得到的结果做对比分析,结果见表 1。

表 1 两种方法测定结果的准确率对比

Table 1 Comparison of measurement accuracy between two methods

目标物	质量浓度 ρ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	THz-TDS 法		表面增强拉曼光谱法	
		测定值 ρ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准确率 /%	测定值 ρ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准确率 /%
汞离子	0.500	0.468	93.6	0.450	90.0
	1.00	0.957	95.7	0.870	87.0
	2.00	1.94	97.0	1.80	90.0
	4.00	3.98	99.5	3.50	87.5
镉离子	0.500	0.463	92.6	0.420	84.0
	1.00	0.922	92.2	0.850	85.0
	2.00	1.89	94.5	1.70	85.0
	4.00	3.80	95.0	3.20	80.0
铜离子	25.0	20.6	82.4	22.6	90.4
	50.0	46.4	92.8	44.7	89.4
	75.0	61.7	82.3	65.5	87.3
	100	96.4	96.4	88.3	88.3
	125	107	85.6	110	88.0
	150	124	82.7	128	85.3
	175	149	85.1	150	85.7
	200	173	86.5	171	85.5

由表 1 可知,THz-TDS 法的测定结果准确率更高,均值为 90.9%,而使用传统的表面增强拉曼光

谱检测的准确率均值则为86.8%。

2.4 方法效能验证

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)的要求,配制0.01 mg/L、0.008 mg/L和0.02 mg/L的汞离子、镉离子和铜离子标准溶液,依次用THz-TDS法测定,平行试验7次,计算汞离子、镉离子和铜离子的标准偏差 s 分别为0.000 4 mg/L、0.000 3 mg/L和0.000 5 mg/L。按照公式 $MDL=3.143 \times s$ 计算,得到汞离子、镉离子和铜离子的方法检出限分别为0.001 mg/L、0.001 mg/L和0.002 mg/L。

对空白水样做加标回收试验,汞离子、镉离子和铜离子的加标量为0.05 mg/L,平行试验6次。结果表明,6次测定均值为0.049 mg/L,RSD为2.0%,加标回收率为94.0%~102%。

2.5 实际样品测定

将上述方法应用于测定某污水处理厂进口(A、B)的实际水样,结果A、B两个进口的水样中汞离子均为未检出,镉离子测定值分别为0.002 mg/L、0.003 mg/L,铜离子测定值分别为1.3 mg/L、1.5 mg/L。

3 结语

在特征频率点的建模分析中,汞、镉、铜离子溶液分别在频率为1.7 THz、0.7 THz、1.2 THz的位置上建立线性模型,得到决定系数分为0.969、0.896、0.932,拟合效果最佳。利用上述模型测定不同质量浓度的重金属离子水溶液,灵敏度高、准确度高。该方法能够为水处理领域提供一种更可靠、快速和非侵入性的检测手段,有助于及早识别和监测水中重金属离子的污染程度,可对环境保护、饮用水安全和工业生产等领域产生积极影响。虽然已经验证了该技术在水中重金属离子检测方面的有效性,但仍存在一些局限性。未来的研究可以进一步扩大样本量,并深入研究THz-TDS的物理机制和分析方法,以期在水质分析、环境监测、工业生产等领域发挥更大的作用。

[参考文献]

[1] 吴静珠,李晓琪,孙丽娟,等. 太赫兹时域光谱及成像技术在

农作物品质检测中的应用研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2022,42(2):358-367.

- [2] 王嫦嫦,郑思洁,战艺芳,等. 结合纳米材料的适配体传感器在重金属检测中的应用研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2021,47(8):283-289.
- [3] 孙一健,王继芬. 太赫兹时域光谱技术在食品、药品和环境领域中的应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2022,59(16):22-31.
- [4] 徐振,刘燕德,胡军,等. 基于太赫兹时域光谱技术的掺假川贝母检测[J]. 农业工程学报, 2021,37(15):308-314.
- [5] BERGEN M H, HOLZMAN J F. Terahertz time-domain spectroscopy for ultrafast and quasi-static characterizations of germanium [J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2021,11(1):54-61.
- [6] 李高芳,殷文,黄敬国,等. 太赫兹时域光谱技术研究S掺杂GaSe晶体的电导率特性[J]. 物理学报, 2023,72(4):278-288.
- [7] 苗曙光,邵丹,刘忠育,等. 基于太赫兹时域光谱技术的煤岩识别方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2022,42(6):1755-1760.
- [8] 胡其枫,蔡健. 基于深度学习的太赫兹时域光谱识别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021,41(1):94-99.
- [9] 张瑛,吴静珠,刘慧琳. 太赫兹光谱技术快速识别与检测大米中沙蚕毒素类农药残留[J]. 中国食品学报, 2022,22(9):217-225.
- [10] 李帅帅,罗慧,卢伟. 基于太赫兹光谱的水体重金属检测[J]. 南京农业大学学报, 2021,44(5):895-902.
- [11] 郭丽,王亮,张静文,等. 不同热老化程度的植物绝缘油太赫兹时域光谱特性研究[J]. 高压电器, 2022,58(1):96-103.
- [12] 刘燕德,徐振,胡军,等. 太赫兹光谱检测技术对农产品品质检测的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2021,58(1):71-82.
- [13] 张天尧,李博扬,李星玥,等. 基于连续波太赫兹频段光谱系统的样品折射率测定方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2023,43(2):495-502.
- [14] 霍帅楠,李斌,张丽琼,等. 低浓度吡虫啉的超材料太赫兹光谱检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021,41(4):1044-1049.
- [15] 陈孟秋,何明霞,李萌,等. 太赫兹光谱结合特征谱区筛选算法在发动机润滑油含水量定量分析中应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021,41(5):1393-1397.
- [16] 姚亦舟,张先宝. 镇江市挥发性有机物污染特征及来源分析[J]. 环境监测管理与技术, 2021,33(5):60-63.
- [17] 张凤菊,张保良,曹方方,等. 山东省传输通道城市大气中VOCs污染特征及化学活性研究[J]. 环境监测管理与技术, 2022,34(3):21-24.