doi: 10.20236/j.CJIAC.2026.11.005
苏毅, 赖力, 丁宁, 等. 螯合树脂富集-激光诱导击穿光谱(LIBS)测定水中Cr[J]. 中国无机分析化学, 2026, 16(11): 2013-2024.
Su Yi, Lai Li, Ding Ning, et al. Determination of Cr in Water by Laser-induced Breakdown Spectroscopy with Chelating Resin Enrichment[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2026, 16(11): 2013-2024.

螯合树脂富集-激光诱导击穿光谱(LIBS)测定水中Cr

苏 毅[1,2] 赖 力[1,2†] 丁 宁[3] 余 海[1,2] 蔡 锋[1,2] 王金梅[3] 郑培超[3*]
(1.重庆市生态环境科学研究院, 重庆 401336;
2.中国环境科学研究院 西南分院, 重庆 401336;
3.重庆邮电大学 电子科学与工程学院, 重庆 400065)

摘 要 针对水样直接激光诱导击穿光谱(LIBS)分析中液体飞溅、击穿不稳定和等离子体快速猝灭等问题, 采用螯合树脂富集-LIBS法测定水中Cr(Ⅲ), 并比较CH-90与Lewatit MonoPlus TP 207树脂的分析性能。以Cr Ⅰ 425.43 nm为分析线, 采用单因素法考察激光能量、ICCD探测延时、溶液流速和pH值对谱线强度及信背比的影响。CH-90的最优条件为30 mJ、1.5 μs、2 mL/min和pH=5.0; TP 207的最优条件为40 mJ、2.0 μs、2 mL/min和pH=3.0。两种树脂的线性范围分别为5～12 mg/L和2～10 mg/L, 决定系数分别为0.998和0.994, 检出限分别为0.064和0.071 mg/L。对凉风垭泉水进行加标测定, CH-90和TP 207的回收率分别为97.8%～99.9%和92.5%～99.9%, 相对标准偏差分别为3.3%～6.4%和2.6%～2.7%。CH-90的检出限略低、回收率更接近100%, TP 207的精密度更稳定。两种树脂均可减弱直接液体烧蚀带来的不稳定性, 为水中Cr(Ⅲ)的富集-LIBS分析提供实用固相载体。由于LIBS不能提供价态特异性信号, 本方法仅适用于Cr(Ⅲ); 若用于Cr(Ⅵ)分析, 需先进行价态选择性分离或定量转化。对低浓度样品、不同天然水基体、共存离子和不同批次树脂的适用性, 仍需进一步验证。

关键词 激光诱导击穿光谱; 螯合树脂; 固相富集; 铬; 水样分析

要点

1) 构建双螯合树脂富集-LIBS检测流程。
2) 两种树脂检出限均低于0.08 mg/L。
3) 实际水样加标回收率为92.5%～99.9%。

中图分类号: O657.38 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2026)11-2013-12

收稿日期: 2026-09-02 **修回日期:** 2026-09-11 **录用日期:** 2026-09-12 **在线出版日期:** 2026-09-16
Received: 2026-09-02 **Revised:** 2026-09-11 **Accepted:** 2026-09-12 **Online published:** 2026-09-16
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(62575044); 重庆市自然科学基金资助项目(CSTB2024NSCQ-LZX0078); 重庆市教委科技研究重大项目(KJZD-M202600608)
Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (62575044); Natural Science Foundation of Chongqing Municipality (CSTB2024NSCQ-LZX0078); Major Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJZD-M202600608)

作者简介: 苏毅, 男, 高级工程师, 主要从事土壤和地下水方面研究。E-mail: 314603671@qq.com
Author: Su Yi, male, senior engineer, mainly engaged in the research of soil and groundwater. E-mail: 314603671@qq.com
† **共同第一作者:** 赖力, 女, 硕士研究生, 主要从事生态环境工程研究。E-mail: 449210069@qq.com
† **Co-first authors:** Lai Li, female, master's student, mainly engaged in the field of ecological and environmental engineering. E-mail: 449210069@qq.com
* **通信作者:** 郑培超, 男, 教授, 主要从事光谱检测技术等方面的研究。E-mail: zhengpc@cqupt.edu.cn
* **Corresponding author:** Zheng Peichao, male, professor, mainly engaged in research on spectral detection techniques. E-mail: zhengpc@cqupt.edu.cn

©Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

电镀、冶金、制革和颜料等工业过程可能产生含铬废水；若处理不充分，铬会进入自然水体并形成持续的环境负荷，还可能沿水生生态系统迁移和累积[1]。铬的迁移性、反应活性和生物效应与其价态密切相关，因而仅获得总铬浓度难以充分表征不同形态铬的环境行为。Cr(Ⅲ)是水环境中需要关注的铬形态之一，建立具有较高灵敏度和可靠重复性的分析方法，可为污染监测、处理过程评价和水体风险识别提供数据支撑。常用原子光谱方法虽具有较高灵敏度，但前处理和进样过程相对复杂。

Cr(Ⅵ)因迁移性和毒性较高，是环境监测与风险评价中更受关注的铬形态。本文以$Cr(NO_3)_3$配制Cr(Ⅲ)标准溶液，研究对象限定为Cr(Ⅲ)。由于LIBS检测的是元素发射信号，不能仅凭谱线区分Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)；若用于Cr(Ⅵ)分析，需在富集前进行价态选择性分离或定量转化。因此，本文结果不直接代表Cr(Ⅵ)或总Cr的测定性能。

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy，LIBS)利用脉冲激光烧蚀样品并激发等离子体，可根据原子或离子的特征发射线实现元素识别与定量。该技术具有样品用量少、分析速度快、制样要求相对较低和多元素同步检测等特点，在快速筛查与现场分析方面具有应用潜力[2]。激光直接作用于液面时易引起飞溅和液面扰动，烧蚀位置与有效进样量随脉冲波动而变化；液体对能量的吸收、等离子体边界不稳定和快速冷却还会削弱谱线并降低重复性。因此，如何提高待测元素的局部负载量、构建稳定的烧蚀界面并减弱液体基质效应，是水样LIBS痕量分析亟待解决的关键问题。

从定量分析角度看，LIBS信号同时受激光-样品耦合作用、烧蚀量、等离子体温度与电子密度、连续背景、谱线自吸收、探测延时和基体效应等因素影响，近年的定量分析、检出限评价和信号增强研究进一步表明，校准稳定性依赖于对取样过程、等离子体演化和背景波动的共同控制[3-6]。环境监测与现场应用综述指出，LIBS具有快速、多元素和便携检测优势，但样品非均匀性及基体变化仍会降低测量精密度和模型可迁移性[7-9]。针对水样和重金属检测的近年综述及液-固转换研究系统总结了直接液体检测、富集转换和表面增强等分析策略[10-12]。对于水样分析而言，富集载体不仅需提高待测元素的局部负载量，还应提供组成和表面状态尽可能一致的烧蚀界面。

围绕上述问题，研究者已从富集方式和基质形态两方面改进液体LIBS分析。直接液-固基质转换可避免激光持续作用于自由液面，纳米颗粒聚集则有助于提高痕量金属的局部响应信号[13-14]。在线富集和电沉积能够在测量前将溶液中的待测离子富集到较小区域，从而提高单位烧蚀面积内的元素负载量[15-16]。在此基础上，电沉积扩展方案与环形槽石墨载体进一步改善了水中重金属的富集和信号响应[17-18]。滤纸和竹炭基底兼具吸附富集与液-固相转化功能，操作较为简便[19-20]；蒙脱石和脱水碳则利用其表面或孔隙结构富集溶液中的痕量金属[21-22]。多孔电纺纤维与纸基底能够增大溶液接触面积，并使待测物分布于可烧蚀的固相区域[23-24]；水凝胶固化可在保留液体组分的同时形成较稳定的分析界面[25]。固相转换可兼顾预富集与进样稳定化，但不同载体在选择性、均匀性、制样时间和基体背景等方面仍存在差异。痕量金属检测及液-固基质转换研究进一步表明，稳定的烧蚀界面和可重复的待测物负载是改善液体LIBS定量性能的共同基础[26-27]。

与主要依赖物理吸附或溶液蒸干的载体相比，螯合树脂可通过特定官能团与金属离子形成配位结构，在液-固相转换的同时实现选择性富集。树脂富集已用于水样中Cd及不同价态Fe的LIBS分析，显示出减小样品体积、提高固相负载和降低直接液体测量不稳定性的潜力[28-29]。树脂的骨架结构、官能团类型和交换容量会共同影响金属离子的传质、配位与保留过程，因此材料选择及溶液酸度是决定富集效果的重要因素[30-31]。亚氨基二乙酸型树脂含有氮、氧配位位点，其官能团负载量与吸附容量密切相关[32]。然而，现有树脂富集-LIBS研究多围绕单一树脂或单一目标元素展开；在统一进样、压片和光谱采集条件下比较不同商业螯合树脂对Cr(Ⅲ)的富集响应、最佳酸度及定量性能，仍有待进一步研究。

时间分辨LIBS研究表明，延时采集可利用连续背景与特征谱线不同的衰减速率改善信背比，但延时过长也会损失有效谱线信号[33-34]。植物纤维和陶瓷等固相载体已用于水中Cr的富集检测，其检出能力与载体负载和烧蚀稳定性有关[35-36]。石墨固相及水下液体LIBS研究进一步说明，基质形态和等离子体演化会共同影响水样的定量响应[37-38]。对于复杂环境水样，在线微柱分离预浓缩和琼脂固相转换等方法也体现了测量前富集与基质稳定化的重要性[39-40]。

本研究比较CH-90和TP 207两种型号的螯合树脂，以水中Cr为对象，建立蠕动泵柱式富集-压

片-LIBS检测流程。在统一实验流程下，首先选择Cr分析谱线，随后依次考察激光能量、ICCD探测延时、溶液流速和pH值对谱线强度及信背比的影响，以明确仪器参数与富集条件的协同作用。在各树脂优化条件下建立外标定量模型，比较线性范围、检出限和测量精密度，并通过泉水加标实验评价方法的准确度与实际水样适用性。该研究旨在为螯合材料的筛选和水样Cr的快速固相富集-LIBS测定提供实验依据。

1　实验部分

1.1　仪器、试剂与样品

LIBS系统由Nd：YAG脉冲激光器(Ultra 100，Quantel，法国)、Czerny-Turner型光谱仪(Shamrock SR-750，Andor，英国)、ICCD探测器(iStar DH340T-18U-03，Andor，英国)、三维电动位移平台(SC300-2A，Zolix，中国)及光学收集系统组成。激光基频波长为1 064 nm，重复频率设置为5 Hz；光谱仪采用2 400 line/mm光栅，其标称分辨率为0.024 nm；ICCD像素为2048×512。位移平台用于改变烧蚀位置，以降低同一点重复烧蚀造成的信号偏差。实验平台的光路、信号采集和控制连接见图1。

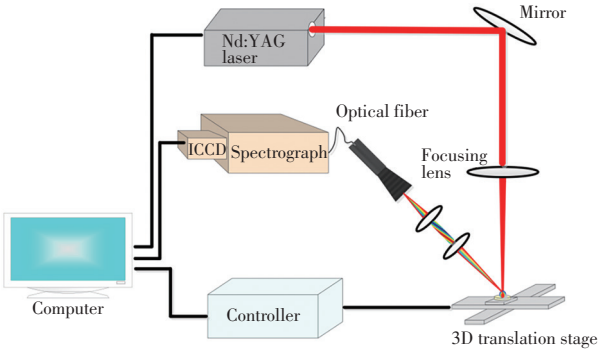


图1　LIBS实验平台及光路示意图

Figure 1　Schematic of the LIBS experimental platform and optical path, including laser delivery, plasma-emission collection, spectral detection, and timing control.

CH-90型螯合树脂购自北京科海思科技有限公司，Lewatit MonoPlus TP 207型螯合树脂购自上海谊程化工有限公司。两种树脂均以亚氨基二乙酸为主要官能团，可在适宜酸度条件下与金属离子形成稳定配位结构[30-31]。相关研究表明，亚氨基二乙酸官能团的负载量会改变树脂对金属离子的吸附容量[32]。以九水合硝酸铬[$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]配制1 000 mg/L的Cr(Ⅲ)母液，并用去离子水逐级稀释。实验用酸、碱均为分析纯；所有器皿经乙醇擦拭、去离子水冲洗并干燥后使用。

1.2　树脂富集与LIBS测量

称取约0.9 g树脂装入一端以纱布固定的玻璃管，并将玻璃管与蠕动泵管连接。取60 mL待测溶液，按设定流速通过树脂床；当溶液通过约一半时调换玻璃管两端，使树脂床两侧尽可能均匀接触溶液。富集完成后取出树脂，在40 ℃下干燥约3 h，随后研磨成均匀粉末，并在20 MPa下压片3 min，制得LIBS分析样品。空白样品采用相同流程，仅以调节至相应pH值的去离子水代替含铬溶液。

为降低Cr在压片中空间分布不均造成的测量偏差，富集过程中在溶液通过约一半时调换玻璃管两端，干燥后将树脂充分研磨并混匀；压片测量时在表面10个不同位置采集光谱并取平均值。上述操作用于减小局部富集、颗粒差异和单点烧蚀引起的随机波动。由于未开展分区测量或元素成像，本研究尚未对压片内Cr的空间均匀性进行独立验证。

激光聚焦于压片表面，ICCD门宽固定为3 μs。每个样品在不同位置采集10幅光谱，每幅光谱累积20个激光脉冲，随后取平均光谱用于分析。谱线选择实验使用10 mg/L的Cr(Ⅲ)溶液；除待优化因素外，其余条件保持不变。采用单因素实验依次优化各参数，主要以425.43 nm处谱线强度和信背比(SBR)综合判断。以峰值强度I_p与局部背景强度I_b计算SBR，定义为式(1)：

$$\mathrm{SBR}=\frac{I_p}{I_b} \tag{1}$$

其中，I_p为分析线峰值强度，I_b为峰位附近的连续背景强度，二者的单位均为任意单位a.u.；SBR为无量纲量。CH-90与TP 207分别在各自优化条件下建立外标定量曲线。

1.3　数据处理与方法学评价

定量关系采用单变量外标模型，分析线强度I_λ(a.u.)与Cr质量浓度C(mg/L)之间的关系表示为式(2)：

$$I_\lambda=kC+b \tag{2}$$

式中，k为校准曲线斜率，单位为(a.u.)·L/mg；b为截距，单位为a.u.。样品浓度由式(3)反算；线性相关性用决定系数R^2(无量纲)表征。方法学评价包括线性范围、检出限、加标回收率和相对标准偏差。

$$C=\frac{I_\lambda-b}{k} \tag{3}$$

检出限(LOD)根据空白样品信号的波动和校准曲线灵敏度计算，定义为式(4)：

$$\mathrm{LOD}=\frac{3s_b}{k} \tag{4}$$

式中，s_b为空白样品在425.43 nm处10次测量信号的标准偏差，单位为a.u.；k为校准曲线斜率，单位为(a.u.)·L/mg，因此LOD的单位为mg/L。实际水样的加标回收率R按式(5)计算：

$$R=\frac{C_p-C_0}{C_a}\times100\% \tag{5}$$

式中，C_p为模型预测质量浓度，C_0为未加标样品的本底质量浓度，C_a为添加质量浓度，三者单位均为mg/L；R为加标回收率，以质量分数%表示。平行测定结果的相对标准偏差按式(6)计算：

$$\mathrm{RSD}=\frac{s}{\bar{C}}\times100\% \tag{6}$$

式中，s为平行测定结果的标准偏差，$\bar{C}$为平行测定结果的平均值，二者单位均为mg/L；RSD为相对标准偏差，以%表示。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线与参数优化

两种空白树脂及其富集10 mg/L Cr后的424～430 nm光谱见图2。富集后，425.43、427.48和428.97 nm处均出现明显增强的铬特征发射峰，且空白树脂在相应位置未表现出同量级峰。这说明富集前后的主要差异集中在Cr特征线响应，而非空白树脂本身产生相同位置的强峰。两种富集树脂的特征峰位置一致，但峰强和连续背景水平存在差别，表明树脂基体会影响最终烧蚀响应。

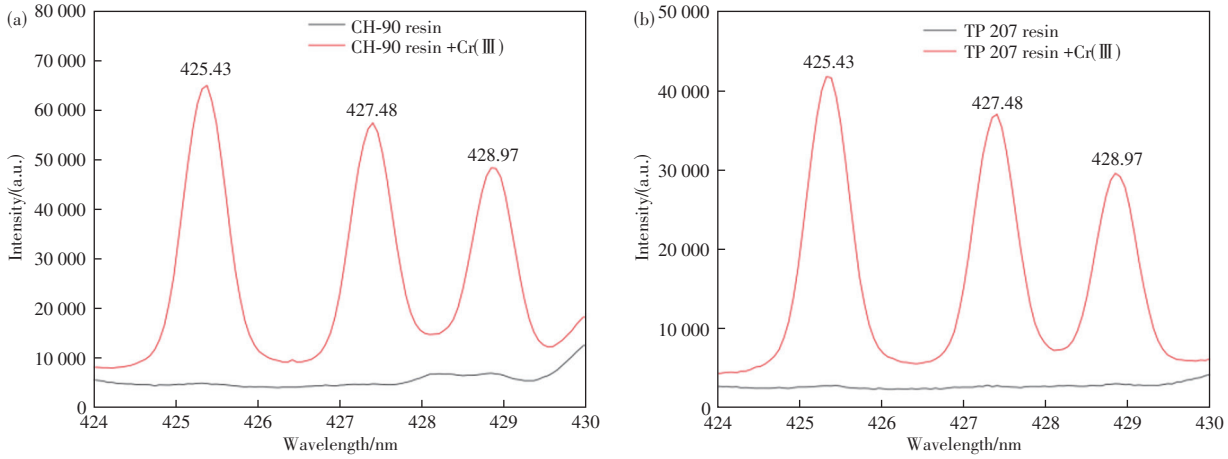


图2 螯合树脂(CH-90与TP 207型)富集Cr前后的424~430 nm发射光谱：(a)CH-90；(b)TP 207

Figure 2 Emission spectra from 424 to 430 nm before and after Cr enrichment, showing enhanced chromium lines at 425.43, 427.48, and 428.97 nm: (a) CH-90; (b) TP 207.

在三条候选谱线中，425.43 nm的峰值最高，且邻近波段未见足以影响峰形辨识的明显重叠信号，因此将其作为后续参数优化和定量分析线。采用同一分析线也使CH-90与TP 207的优化结果能够在统一评价指标下比较。需要注意的是，图2中两幅光谱的纵轴范围并不相同，其绝对强度还同时受到树脂烧蚀特性、背景水平和采集条件影响，因而不能仅依据峰高直接判断两种树脂的吸附容量。本研究后续以各自体系内的强度变化、SBR及定量性能作为选择依据，可避免将基体差异误判为富集能力差异。

脉冲激光能量升高时，两种树脂样品的425.43 nm谱线强度持续增加，而SBR整体下降(图3)。能量增加能够提高树脂烧蚀量和等离子体激发程度，但连续背景也同步增强，因此峰值增加并未转化为SBR提高。这一相反变化说明，单纯追求最大谱线强度会放大背景贡献，不能作为脉冲能量选择的唯一标准。

CH-90在较低能量区间已获得可辨识的Cr响应，但能量继续提高后SBR下降较快；TP 207的强度同样随能量上升，而SBR呈连续降低趋势。结合两幅图可见，两种树脂的最佳工作点均位于测试能

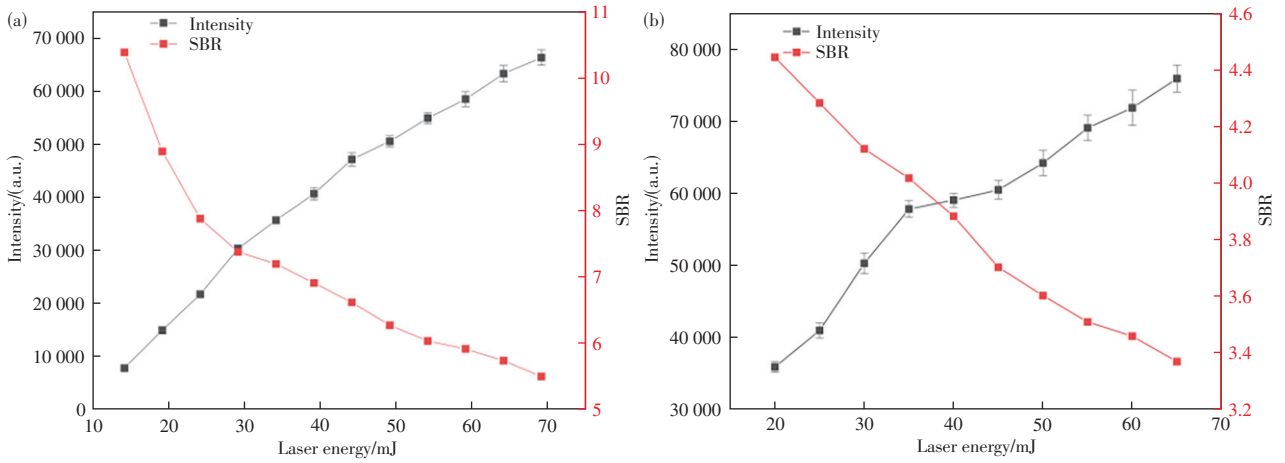


图3　脉冲激光能量对Cr(425.43 nm)谱线强度和SBR的影响：(a)CH-90；(b)TP 207

Figure 3　Effects of laser pulse energy on the 425.43 nm line intensity and signal-to-background ratio; line intensity increases while SBR decreases over the tested ranges: (a) CH-90; (b) TP 207.

量范围的中部，而不是强度最大的高能端。由此选择CH-90为30 mJ、TP 207为40 mJ，实质上是在分析信号、背景抑制和烧蚀稳定性之间取得折中。两种树脂所需能量不同，也提示其压片后的烧蚀响应并不完全一致；因此，后续实验分别沿用各自能量条件，而不采用统一能量，可减少基体差异对比较结果的干扰。

延长ICCD探测延时会使谱线强度下降、SBR升高(图4)。等离子体初期连续辐射较强；随其冷却，背景衰减快于特征线，较长延时因而提高SBR。这表明探测时刻决定了所记录信号中连续背景与Cr特征辐射的相对占比。

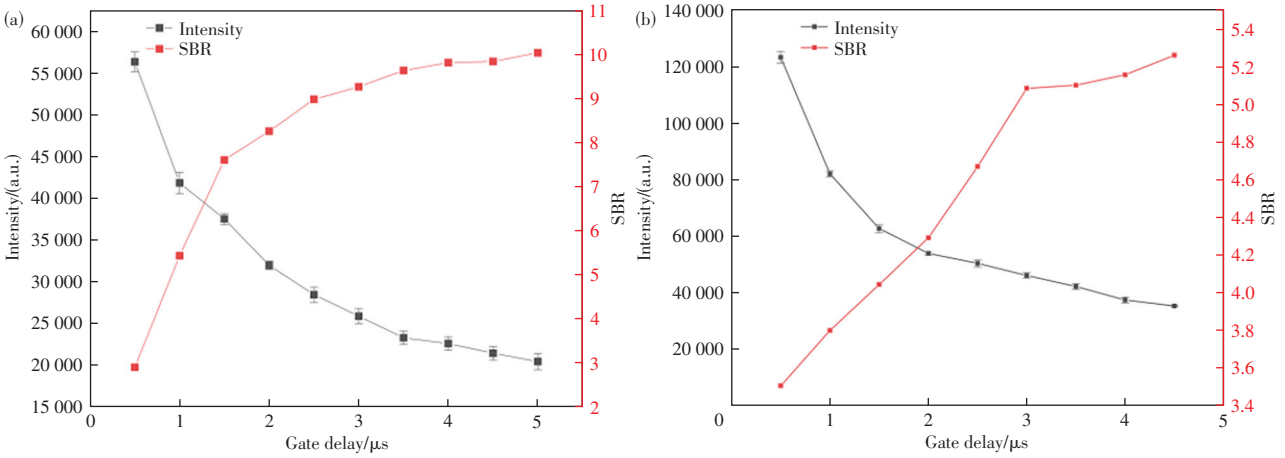


图4　ICCD探测延时对Cr(425.43 nm)谱线强度和SBR的影响：(a)CH-90；(b)TP 207

Figure 4　Effects of ICCD gate delay on the 425.43 nm line intensity and signal-to-background ratio; delayed detection suppresses the continuum background but also reduces line intensity: (a) CH-90; (b) TP 207.

在较短延时下，虽然峰强较高，但SBR较低，谱线更容易受到早期连续背景的影响；延时继续增加后，SBR提升的代价是有效峰强持续下降。因此，最佳延时不应选SBR最高的末端点，而应选在背景已明显衰减且特征线仍保留足够强度的时间窗口。CH-90在1.5 μs时达到这一平衡，TP 207则在2.0 μs时更合适。两者相差0.5 μs，说明树脂基体及其烧蚀产物可能改变等离子体辐射的衰减过程；在缺少时间分辨等离子体参数的情况下，本研究仅将该差异视为实验工作点差异，而不进一步作定量机理归因。

溶液流速由1 mL/min增至6 mL/min时，两种

树脂的Cr谱线强度均下降，如图5所示。较低流速延长了溶液与树脂官能团的接触时间，有利于传质和配位吸附；流速升高后有效接触时间缩短，富集后的Cr信号随之减弱。两种树脂呈现相同方向的变化，说明在本实验装柱量和样品体积下，流速是控制富集程度的共同因素。

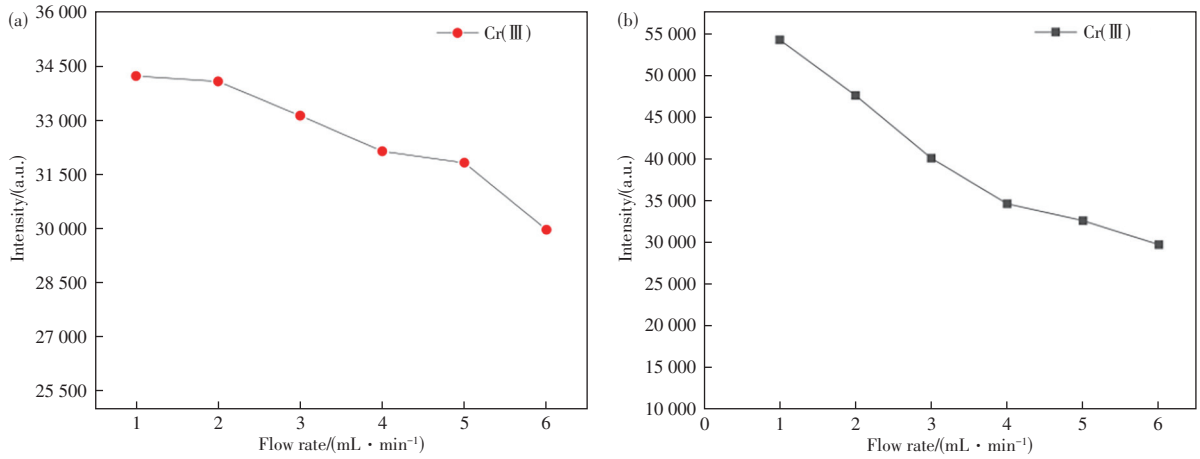


图5 溶液流速对Cr(425.43 nm)谱线强度的影响：(a)CH-90；(b)TP 207

Figure 5 Effects of solution flow rate on the 425.43 nm line intensity: increasing flow shortens resin-solution contact and decreases the enriched chromium response: (a) CH-90; (b) TP 207.

若仅以峰强为目标，1 mL/min更有利，但60 mL样品理论上需要约60 min才能通过树脂柱；流速提高至2 mL/min后，通过时间缩短至约30 min，同时两种树脂仍保持较强的谱线响应。继续提高至6 mL/min虽可将通过时间压缩至约10 min，但图5显示信号已明显降低。因此，两种树脂均选择2 mL/min，体现了富集效率与样品处理通量之间的权衡。该结果还说明，进一步缩短分析周期时，不能只提高泵速，还需要同时优化柱体长度、树脂装填方式或传质路径，否则可能以牺牲富集响应为代价。

pH值显著影响树脂官能团的质子化状态及Cr(Ⅲ)在溶液中的存在形式，如图6所示。强酸条件下，大量H^+与Cr(Ⅲ)竞争树脂配位位点，使吸附量较低；pH值升高后官能团去质子化，Cr(Ⅲ)配位增强。继续提高pH值时，Cr(Ⅲ)水解会降低可被树脂结合的游离离子比例。因此，pH值变化同时作用于树脂结合位点和溶液中Cr(Ⅲ)状态，是富集步骤中区别于激光参数的化学控制因素。

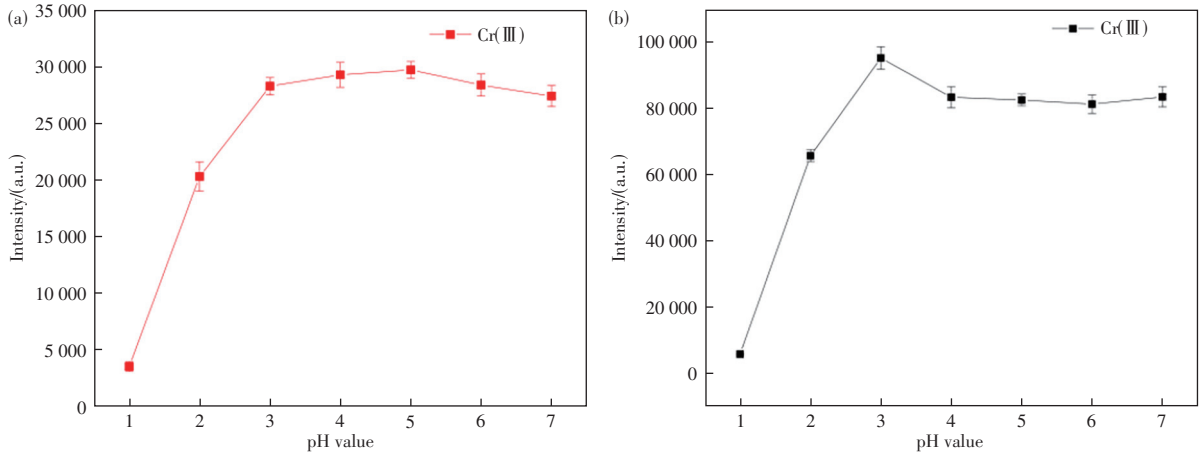


图6 溶液pH值对Cr(425.43 nm)谱线强度的影响：(a)CH-90；(b)TP 207

Figure 6 Effect of solution pH value on the 425.43 nm line intensity: (a) CH-90; (b) TP 207. (The maximum responses occur at pH=5.0 and pH=3.0, respectively).

CH-90型螯合树脂的Cr发射信号由pH=1.0至pH=5.0总体上升，在pH=5.0达到最高，随后出现下降；TP 207型螯合树脂的Cr发射信号则在pH=3.0达到最大响应，pH值继续升高后信号回落并在所测范围内小幅波动。两种曲线峰位的差异说明，即使两种树脂均以亚氨基二乙酸类基团参与配位，其实际富集窗口仍受树脂骨架、官能团负载和微环境影响。从方法控制角度看，CH-90需要将样品调至pH=5.0，TP 207则需调至pH=3.0；若忽略这一差别并采用相同酸度，可能导致其中一种树脂偏离最佳响应区间。另一方面，TP 207型螯合树脂在pH=4.0～7.0的信号变化相对缓和，提示其在偏离峰值后的响应下降较为有限，但这一现象仍需通过更多平行实验确认。

综合图3-6，激光能量和ICCD延时主要调节信号产生与采集窗口，溶液流速和pH值则决定富集阶段的接触条件与化学环境。最终得到的最优组合不是某一单项指标的极值，而是在单因素实验中逐项确定的可操作条件。该策略便于控制实验变量，但未考察能量、延时、流速和pH值之间可能存在的交互作用。因此，本研究所给参数应理解为当前实验范围和优化顺序下的工作条件，其稳健性将在定量曲线和实际水样回收实验中进一步评价。

2.2　定量性能与检出限

在优化条件下，CH-90采用5、6、8、10、12 mg/L标准溶液，TP 207采用2、4、6、8、10 mg/L标准溶液建立外标曲线。在式(2)的模型下，CH-90和TP 207的校准方程分别为式(7)和式(8)。

$$I_{425.43}=1684.7787C+13922.47655 \tag{7}$$

$$I_{425.43}=5672.93139C+9659.14712 \tag{8}$$

两条曲线的决定系数R^2分别为0.998和0.994（图7），在各自工作范围内，谱线强度与Cr(Ⅲ)浓度呈良好线性关系。

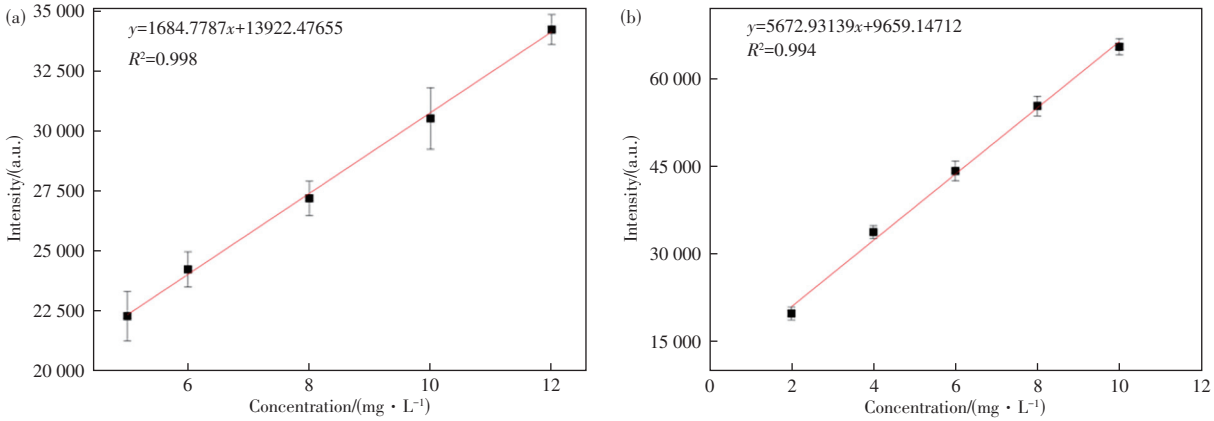


图7　优化条件下Cr的外标定量曲线：(a) CH-90，5~12 mg/L；(b) TP 207，2~10 mg/L

Figure 7　External calibration curves for Cr under the optimized conditions, with coefficients of determination of 0.998 and 0.994: (a) CH-90 over 5−12 mg/L; (b) TP 207 over 2−10 mg/L.

图7中各浓度点总体分布在回归直线附近，说明经富集、干燥、研磨和压片后，树脂样品仍能保持随浓度变化的规律性响应。CH-90曲线斜率为1 684.778 7，TP 207曲线斜率为5 672.931 39，后者在各自模型中表现出更大的单位浓度响应；但两种曲线的浓度范围、截距和树脂背景不同，斜率不能单独用于判定最终检出能力。图中误差棒还表明各浓度点的离散程度并非完全一致，因此R^2主要用于评价线性拟合程度，不能替代对空白波动和测量精密度的考察。

按照式(4)计算得到CH-90和TP 207型螯合树脂富集-LIBS技术的检出限LOD分别为0.064 mg/L和0.071 mg/L。两者数值接近，说明在本实验条件下两种树脂均能形成稳定富集响应；CH-90的LOD略低。尽管TP 207的校准斜率较大，其LOD并未低于CH-90，说明式(4)中的空白信号波动同样影响检出限。这也表明评价富集基底时，应同时考察响应斜率与空白重复性，而不能仅比较校准曲线的陡峭程度。表1列出与本研究直接可比的三类固相载体数据。

表1 不同固相富集基底用于Cr(Ⅲ)-LIBS检测的检出限比较

Table 1 Comparison of detection limits reported for Cr(Ⅲ) determination by LIBS after enrichment on different solid supports.

Analyte	Enrichment support	LOD/(mg · L^{-1})	Reference
Cr(Ⅲ)	CH-90 chelating resin	0.064	This work
Cr(Ⅲ)	TP 207 chelating resin	0.071	This work
Cr(Ⅲ)	Plant fiber	0.7	[35]
Cr(Ⅲ)	Ceramic	0.1	[36]
Cr(Ⅲ)	Graphite	0.52	[37]

表1显示，CH-90和TP 207的LOD均低于所列植物纤维、陶瓷和石墨基底。以数值比较，CH-90的LOD约为植物纤维的1/10.9、石墨的1/8.1，并比陶瓷低约35.7%；TP 207的LOD约为植物纤维的1/9.8、石墨的1/7.3，并比陶瓷低约28.8%。这一比较表明，在本文的富集与测量条件下，两种螯合树脂具有较好的低浓度响应能力。与此同时，不同文献的样品体积、空白波动、仪器条件和LOD计算细节可能并不完全一致，因此表1更适合用于判断数量级和方法潜力，而不宜据此作脱离实验条件的绝对优劣排序。

两种树脂均以5个浓度点建立外标模型，且各自采用不同的工作范围。现有结果能够支撑本研究范围内的线性定量，但尚不能说明模型在更低浓度、超过上限浓度或不同树脂批次下仍保持相同斜率和截距。尤其是LOD远低于最低校准浓度，后续可在检出限附近增加低浓度标准点，并采用独立批次验证模型预测误差，以进一步确认低浓度区间的定量可靠性。

2.3 实际水样验证与方法评价

为考察天然水体基质对树脂富集和定量模型的影响，采集重庆市南岸区凉风垭泉水。未加标水样经相同流程处理后未观察到可辨识的Cr特征线，因此在回收率计算中按未检出处理。该结果只说明其响应低于本方法在当前条件下的辨识能力，并不等同于水样中绝对不存在Cr。用该水样稀释Cr(Ⅲ)母液并调至各树脂最佳pH值，随后按相同富集和LIBS测量流程分析。按照式(5)计算加标回收率，并采用式(6)计算相对标准偏差RSD，结果见表2。

表2 凉风垭泉水中Cr(Ⅲ)的加标回收结果

Table 2 Spike recoveries and relative standard deviations for Cr(Ⅲ) in Liangfengya Spring Water measured after enrichment with CH-90 or TP 207.

Resin	Analyte	Spiked concentration/(mg · L^{-1})	Predicted concentration/(mg · L^{-1})	Recoveries/%	RSD/%
CH-90	Cr(Ⅲ)	10.0	9.88	98.8	6.1
CH-90	Cr(Ⅲ)	8.00	7.99	99.9	3.3
CH-90	Cr(Ⅲ)	5.00	4.89	97.8	6.4
TP 207	Cr(Ⅲ)	10.0	9.40	94.0	2.7
TP 207	Cr(Ⅲ)	8.00	7.99	99.9	2.6
TP 207	Cr(Ⅲ)	6.00	5.55	92.5	2.7

CH-90树脂分离的水溶液加标回收率为97.8%～99.9%，RSD为3.3%～6.4%；TP 207树脂分离的水溶液加标回收率为92.5%～99.9%，RSD为2.6%～2.7%。CH-90在5.00、8.00和10.0 mg/L加标水平下的回收率均接近100%，说明其在三个测试浓度下未出现明显的系统性低回收。TP 207在8.00 mg/L时回收率为99.9%，而6.00和10.0 mg/L时分别为92.5%和94.0%，表现出一定的浓度点差异。由于每种树脂仅考察三个加标水平，当前结果不足以判断该差异是否具有稳定的浓度依赖性。

从准确度与精密度两个维度比较，CH-90的回收率整体更接近理论添加值，但RSD在不同浓度间变化较大；TP 207的回收率偏差相对较大，其RSD却稳定在2.6%～2.7%的窄范围内。由此可见，较高回收准确度与较集中重复性并未同时出现在同一种树脂上，树脂选择需要结合分析目的进行权衡。若优先关注加标值的接近程度，CH-90在本水样中更有优势；若更重视平行测量的一致性，TP 207表现更稳定。这一差异也与2.2节的结果相呼应：校准斜率、LOD、回收率和RSD分别反映不同方法学属性，不能用单一指标概括树脂性能。

标准曲线使用去离子水配制，而加标实验使用天然泉水。两种树脂仍获得92.5%～99.9%的回收率，说明在当前泉水和加标水平下，基质组分未使模型预测产生不可接受的偏离。不过，测试浓度为

5.00～10.0 mg/L，明显高于两种方法的LOD，因此本实验主要验证了中等加标水平下的基质适用性，尚不能直接证明接近检出限时的实际水样定量能力。此外，仅使用一种泉水且未设置其他类型水体对照，也不能排除高盐度、高有机质或多离子竞争条件对树脂配位和烧蚀基体的影响。

从分析流程看，2 mL/min条件下60 mL水样通过树脂柱约需30 min，而富集树脂还需在40 ℃下干燥3 h，再进行研磨和压片。因此，当前方法的时间成本主要来自富集后的固体制样，而非LIBS采集本身。其优点是将不稳定的液体烧蚀转换为相对易于重复定位的固体压片测量，代价则是增加了前处理步骤。后续若用于批量水样分析，可考虑并行树脂柱、缩短干燥过程并评估树脂重复使用；同时应在不同水样、低浓度加标和独立树脂批次中重复验证，以确定方法的长期稳定性和适用边界。

3　结论

本研究建立了CH-90和TP 207螯合树脂富集-LIBS测定水中Cr(Ⅲ)的方法。以425.43 nm为分析线，CH-90的最佳激光能量、ICCD探测延时、溶液流速和pH值分别为30 mJ、1.5 μs、2 mL/min和5.0，TP 207分别为40 mJ、2.0 μs、2 mL/min和3.0。两种树脂定标曲线的R^2分别为0.998和0.994，LOD分别为0.064 mg/L和0.071 mg/L；泉水加标回收率为92.5%～99.9%，RSD为2.6%～6.4%。CH-90的LOD略低且回收率更接近100%，TP 207的RSD更集中。该方法目前仅验证了Cr(Ⅲ)和一种泉水样品；Cr(Ⅵ)分析需在富集前进行价态选择性分离或定量转换，后续还应考察共存离子、低浓度样品和不同水体基质的影响。

参考文献

[1] 魏欢欢. 重金属污染水体生物修复治理技术[J]. 化工管理，2020(30)：100-101.
Wei Huanhuan. Bioremediation technology of heavy metal polluted water body[J]. Chemical Enterprise Management，2020(30)：100-101.

[2] Winefordner J D，Gornushkin I B，Correll T，et al. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars：special emphasis on laser induced breakdown spectrometry，LIBS，a future super star[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry，2004，19(9)：1061-1083.

[3] Zhang Ning，Ou Tianxue，Wang Meng，et al. A brief review of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Frontiers in Physics，2022，10：887171. DOI：10.3389/fphy.2022.887171.

[4] Poggialini F，Legnaioli S，Campanella B，et al. Calculating the limits of detection in laser-induced breakdown spectroscopy：not as easy as it might seem[J]. Applied Sciences，2023，13(6)：3642. DOI：10.3390/app13063642.

[5] Pedarnig J D，Trautner S，Grünberger S，et al. Review of element analysis of industrial materials by in-line laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Applied Sciences，2021，11(19)：9274. DOI：10.3390/app11199274.

[6] Chen Yutong，Si Jiarui，Wan Xiangtong，et al. Sub-ppb detection limit of Cr，Pb，and Cu in water by surface-enhanced LIBS with femtosecond laser[J]. Spectrochimica Acta Part B：Atomic Spectroscopy，2024，213：106880. DOI：10.1016/j.sab.2024.106880.

[7] Zhang Ying，Zhang Tianlong，Li Hua. Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in environmental monitoring[J]. Spectrochimica Acta Part B：Atomic Spectroscopy，2021，181：106218. DOI：10.1016/j.sab.2021.106218.

[8] Gonçalves D A，Senesi G S，Nicolodelli G. Laser-induced breakdown spectroscopy applied to environmental systems and their potential contaminants：an overview of advances achieved in the last few years[J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry，2021，30：e00121. DOI：10.1016/j.teac.2021.e00121.

[9] Senesi G S，Harmon R S，Hark R R. Field-portable and handheld laser-induced breakdown spectroscopy：Historical review，current status and future prospects[J]. Spectrochimica Acta Part B：Atomic Spectroscopy，2021，175：106013. DOI：10.1016/j.sab.2020.106013.

[10] Goncharova I，Guichaoua D，Taboukhat S，et al. Laser-induced breakdown spectroscopy application for heavy metals detection in water：a review[J]. Spectrochimica Acta Part B：Atomic Spectroscopy，2024，217：106943. DOI：10.1016/j.sab.2024.106943.

[11] Schlatter N，Lottermoser B G. Laser-induced breakdown spectroscopy applied to elemental analysis of aqueous solutions：a comprehensive review[J]. Spectroscopy Journal，2024，2(1)：1-32.

[12] You Zhengkai，Li Xiaolong，Huang Jing，et al. Agarose film-based liquid-solid conversion for heavy metal detection of water samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Molecules，2023，28(6)：2777. DOI：10.3390/molecules28062777.

[13] Zhang Dachang, Hu Zhongqing, Su Yibing, et al. Simple method for liquid analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Optics Express, 2018, 26(14): 18794-18802.

[14] Liu Xiaojiao, Lin Qingyu, Tian Yonghui, et al. Metal-chelate induced nanoparticle aggregation enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for ultra-sensitive detection of trace metal ions in liquid samples[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(1): 188-197.

[15] Zhao Nanjing, Meng Deshuo, Jia Yao, et al. On-line quantitative analysis of heavy metals in water based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Optics Express, 2019, 27(8): A495-A506.

[16] Wang Qiuyun, Chen Anmin, Chen Yutong, et al. Highly sensitive analysis of trace Pb in aqueous solution using electro-deposition and spark-discharge assisted laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2021, 36(9): 1889-1894.

[17] Ma Mingjun, Fang Li, Zhao Nanjing, et al. Simultaneous detection of heavy metals in solutions by electrodeposition assisted laser induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Laser Applications, 2022, 34: 012021. DOI: 10. 2351/7. 0000572.

[18] Fang Li, Zhao Nanjing, Ma Mingjun, et al. Detection of heavy metals in water samples by laser-induced breakdown spectroscopy combined with annular groove graphite flakes[J]. Plasma Science and Technology, 2019, 21(3): 034002. DOI: 10. 1088/2058-6272/aae7dc.

[19] Xiu Jun, Gao Qiang, Liu Shan, et al. Quantitative analysis of trace metals in aqueous solutions by laser induced breakdown spectroscopy combined with filter paper assisted analyte enrichment[J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2020, 87(4): 629-635.

[20] Zhu Dehua, Chen Jianping, Lu Jian, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of trace metals in aqueous solution using bamboo charcoal as a solid-phase extraction adsorbent[J]. Analytical Methods, 2012, 4(3): 819-823.

[21] 吴青峰, 石俊, 黄达, 等. 利用蒙脱石富集实现水中痕量铬的LIBS测量[J]. 激光杂志, 2017, 38(4): 21-24.
Wu Qingfeng, Shi Jun, Huang Da, et al. Measurement of tracing chromium in water by laser-induced breakdown spectroscopy using montmorillonite substrates[J]. Laser Journal, 2017, 38(4): 21-24.

[22] Niu Guanghui, Shi Qi, Xu Mingjun, et al. Dehydrated carbon coupled with laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for the determination of heavy metals in solutions[J]. Applied Spectroscopy, 2015, 69(10): 1190-1198.

[23] Lin Qingyu, Wei Zhimei, Xu Mingjun, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for solution sample analysis using porous electrospun ultrafine fibers as a solid-phase support[J]. RSC Advances, 2014, 4(28): 14392-14399.

[24] Xiu Junshan, Zhong Shilei, Hou Huaming, et al. Quantitative determination of manganese in aqueous solutions and seawater by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) using paper substrates[J]. Applied Spectroscopy, 2014, 68(9): 1039-1045.

[25] Lin Qingyu, Bian Fang, Wei Zhimei, et al. A hydrogel-based solidification method for the direct analysis of liquid samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(7): 1412-1419.

[26] Vander Wal R L, Ticich T M, West J R Jr, et al. Trace metal detection by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 1999, 53(10): 1226-1236.

[27] Díaz Pace D M, D′Angelo C A, Bertuccelli D, et al. Analysis of heavy metals in liquids using laser induced breakdown spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006, 61(8): 929-933.

[28] Tian Hongwu, Jiao Leizi, Dong Daming. Rapid determination of trace cadmium in drinking water using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with chelating resin enrichment[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 10443. DOI: 10. 1038/s41598-019-46924-z.

[29] Zheng Peichao, Zhao Huaidong, Wang Jinmei, et al. Detection and separation of Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) in aqueous solution by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with chelating resin enrichment and pH value adjustment[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(12): 3032-3038.

[30] 申书昌, 王洋, 于静, 等. 聚苯乙烯-甲基丙烯醛缩氨基硫脲固相萃取填料的制备及性能的研究[J]. 分析科学学报, 2017, 33(1): 42-46.
Shen Shuchang, Wang Yang, Yu Jing, et al. Preparation and properties of polystyrene-methacrolein thiosemicarbazone solid phase extraction fillers[J]. Journal of Analytical Science, 2017, 33(1): 42-46.

[31] 尚婷, 张光华, 懂惟昕. PSDC螯合树脂的合成及其对重金属离子的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(6): 91-93.

Shang Ting, Zhang Guanghua, Dong Weixin. Preparation of PSDC chelating resin and absorption properties for heavy metal ions in wastewater[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(6): 91-93.

[32] 董佳斌, 吴建波, 杨静, 等. 高容量亚胺基二乙酸型螯合树脂的制备及吸附性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(3): 714-719.
Dong Jiabin, Wu Jianbo, Yang Jing, et al. Preparation of high-capacity IDA chelating resin and its adsorption properties[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(3): 714-719.

[33] Radziemski L J, Cremers D A. Laser-Induced Plasmas and Applications[M]. New York: Marcel Dekker, 1989: 39-44.

[34] Ciucci A, Corsi M, Palleschi V, et al. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 1999, 53(8): 960-964.

[35] Chen Chenghan, Niu Guanghui, Shi Qi, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy technique for quantitative analysis of aqueous solution using matrix conversion based on plant fiber spunlaced nonwovens[J]. Applied Optics, 2015, 54(28): 8318-8325.

[36] Carvalho A A C, Silvestre D M, Leme F O, et al. Feasibility of measuring Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in water by laser-induced breakdown spectroscopy using ceramics as the solid support[J]. Microchemical Journal, 2019, 144: 33-38.

[37] 王寅, 赵南京, 马明俊, 等. 石墨富集方式下水中Cr元素的LIBS检测[J]. 激光技术, 2013, 37(6): 808-811.
Wang Yin, Zhao Nanjing, Ma Mingjun, et al. Chromium detection in water enriched with graphite based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser Technology, 2013, 37(6): 808-811.

[38] De Giacomo A, Dell′Aglio M, De Pascale O, et al. From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(8): 721-738.

[39] Manousi N, Kabir A, Furton K G, et al. Multi-element analysis based on an automated on-line microcolumn separation/preconcentration system using a novel sol-gel thiocyanatopropyl-functionalized silica sorbent prior to ICP-AES for environmental water samples[J]. Molecules, 2021, 26(15): 4461. DOI: 10.3390/molecules26154461.

[40] Nakano K, Okubo K, Tsuji K. Preconcentration of environmental waters by agar for XRF analysis[J]. Powder Diffraction, 2009, 24(2): 135-139.

Determination of Cr in Water by Laser-induced Breakdown Spectroscopy with Chelating Resin Enrichment

Su Yi[1,2], Lai Li[1,2†], Ding Ning[3], Yu Hai[1,2], Cai Feng[1,2], Wang Jinmei[3], Zheng Peichao[3*]

(*1. Chongqing Research Institute of Eco-Environmental Sciences, Chongqing 401336, China;*
2. Southwest Branch, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Chongqing 401336, China;
3. School of Electronic Science and Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

Abstract Direct laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis of water is often limited by liquid splashing, unstable optical breakdown, rapid plasma quenching, and fluctuations in the amount of sample interacting with each laser pulse. To convert the liquid matrix into a reproducible solid ablation target and improve chromium sensitivity, this study compared CH-90 and Lewatit MonoPlus TP 207 chelating resins for the enrichment and LIBS determination of Cr(Ⅲ) in water. Approximately 0.9 g of resin was packed into a glass column, and 60 mL of sample was passed through the resin bed with a peristaltic pump. The column orientation was reversed after about half of the solution had passed to promote contact on both sides of the resin bed. After enrichment, the resin was dried at 40 ℃ for approximately 3 h, thoroughly ground and mixed, and pressed at 20 MPa for 3 min. Spectra were collected at 10 different positions on each pellet, with 20 laser pulses accumulated at each position, and the average spectrum was used to reduce the influence of local heterogeneity. The Cr I line at 425.43 nm was selected for analysis. Single-factor experiments were conducted to evaluate laser pulse energy, ICCD gate delay, solution

flow rate, and pH using line intensity and the signal-to-background ratio as complementary criteria. The optimized conditions for CH-90 were 30 mJ, 1.5 μs, 2 mL/min, and pH=5.0, whereas those for TP 207 were 40 mJ, 2.0 μs, 2 mL/min, and pH=3.0. External calibration was performed over 5—12 mg/L for CH-90 and 2—10 mg/L for TP 207. The corresponding coefficients of determination were 0.998 and 0.994, and the limits of detection were 0.064 and 0.071 mg/L, respectively. Spike recovery tests using Liangfengya Spring Water yielded recoveries of 97.8%—99.9% for CH-90 and 92.5%—99.9% for TP 207, with relative standard deviations of 3.3%—6.4% and 2.6%—2.7%, respectively. CH-90 therefore provided a slightly lower detection limit and recoveries closer to 100%, while TP 207 showed more consistent precision. Both resins reduced the instability associated with direct liquid ablation and provided practical solid supports for Cr(Ⅲ) enrichment-LIBS analysis. Because LIBS records elemental emission rather than oxidation-state-specific signals, the present results apply only to Cr(Ⅲ); analysis of Cr(Ⅵ) would require prior valence-selective separation or quantitative conversion. Further validation is needed for low-concentration samples, different natural-water matrices, coexisting ions, and resin batches.

Keywords laser-induced breakdown spectroscopy; chelating resin; solid-phase enrichment; chromium; water analysis

HIGHLIGHTS

1) A dual-resin enrichment-LIBS workflow was established for aqueous Cr(Ⅲ).

2) The optimized LODs were 0.064 and 0.071 mg/L for CH-90 and TP 207.

3) Spiked spring-water recoveries ranged from 92.5% to 99.9%.