DOI:10.3724/j.issn.1004-3918.2026.080

# 功能膜辅助LIBS技术及对盐湖卤水锂元素的快速定量分析

贺炳博[1,2]， 李 辉[3]， 李 龙[2,4]， 田振邦[2,4]， 许轲韩[5]，
韩 澎[5]， 宋平原[6]， 武大鹏[1]

（1. 河南师范大学 环境学院，河南 新乡 453007； 2. 河南省科学院 化学研究所有限公司，郑州 450002；
3. 德宏师范学院 农学与生物科学学院，云南 芒市 678400； 4. 河南省杰出外籍科学家工作室，郑州 450002；
5. 华北水利水电大学 材料学院，郑州 450045； 6. 濮阳蓝星新材料有限公司，河南 濮阳 457000）

**摘 要：** 针对高镁背景盐湖卤水中锂元素检测过程中普遍存在的信号灵敏度低、光谱干扰严重等问题，提出了一种基于功能化膜材料辅助固相转化的激光诱导击穿光谱（LIBS）定量分析方法，该方法旨在通过将液相中的锂离子转化为固相颗粒进行富集检测，以规避液相直接烧蚀时的等离子体溅射效应。采用EDTA/壳聚糖协同改性膜作为富集介质，通过多齿络合与静电吸附的协同作用显著提高了碳酸盐微粒的捕获效率，使锂元素沉淀的截留率达到95.6%。为降低光谱信号波动，构建了“化学沉淀—热处理—机械研磨—均混”的多级均一化制样流程，并设计了3D打印夹限位模组以稳定光路结构，确保了激光聚焦位置与样品表平面在不同测试批次间的高度一致性，为信号采集提供了可靠的硬件保障。在光谱采集环节，通过优化激光器的工作电压参数，在设定的激光器工作电压条件下，实现了等离子体信号强度与信噪比之间的有效平衡。结果表明，该方法在典型高镁基质条件下具有良好的抗基体干扰能力，在锂摩尔分数为10%~90%的范围内建立了稳定的线性定量模型（$R^2$=0.985）。研究所提出的“液-固转化”策略有效缓解了复杂液态基质对LIBS检测的不利影响，可为盐湖锂现场快速检测提供可靠的技术支撑。

**关键词：** 激光诱导击穿光谱；锂定量分析；高镁基质；固相富集；功能化膜

**中图分类号：** O657.38；X132 **文献标志码：** A **文章编号：** 1004-3918（2026）05-0985-09

# Quantitative Analysis of Lithium in Salt Lake Brine via Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Assisted by Membrane Enrichment

HE Bingbo[1,2], LI Hui[3], LI Long[2,4], TIAN Zhenbang[2,4], XU Kehan[5],
HAN Peng[5], SONG Pingyuan[6], WU Dapeng[1]

（1. School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, Henan China; 2. Institute of Chemistry Co. Ltd., Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China; 3. School of Agriculture and Biological Sciences, Dehong Normal University, Mangshi 678400, Yunnan China; 4. Henan Provincial Distinguished Foreign Scientists Studio, Zhengzhou 450002, China; 5. School of Materials Science and Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China; 6. Puyang Bluestar New Materials Co. Ltd., Puyang 457000, Henan China）

**Abstract:** To address the prevalent issues of low signal sensitivity and severe spectral interference encountered during the detection of lithium in high-magnesium background salt lake brines, a quantitative analytical method

**收稿日期：** 2026-01-06 **修回日期：** 2026-03-29 **接受日期：** 2026-04-17

**基金项目：** 河南省科学院（231503003，220103003，20230101）；河南省国际科技合作项目（252102521069）；河南省高等学校重点科研项目（25B430013）；濮阳市重大科技专项（240106）；云南省教育厅科学研究基金项目资助（2026J2302）

**作者简介：** 贺炳博（2000-），男，硕士研究生，主要从事光谱分析技术及算法开发

**通信作者：** 李 龙（1992-），男，副研究员，主要从事光谱分析技术及快速检测设备开发，E-mail：lilongfrank@hotmail.com

**引用格式：** 贺炳博，李辉，李龙，等. 功能膜辅助LIBS技术及对盐湖卤水锂元素的快速定量分析[J]. 河南科学，2026，44（5）：985-993.
He B B，Li H，Li L，et al. Quantitative analysis of lithium in salt lake brine via Laser-Induced Breakdown Spectroscopy assisted by membrane enrichment[J]. Henan Science，2026，44（5）：985-993.

based on functionalized membrane-assisted solid-phase transformation combined with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is proposed. This method aims to circumvent the plasma splashing effect associated with direct liquid-phase ablation by converting lithium ions in the liquid phase into solid-phase particles for enrichment and subsequent detection. An EDTA/chitosan synergistically modified membrane was employed as the enrichment medium; through the synergistic effects of multidentate complexation and electrostatic adsorption, the capture efficiency of carbonate particulates was significantly enhanced, achieving a lithium precipitation retention rate of 95.6%. To further mitigate spectral signal fluctuations, a multistage homogenization sample preparation protocol "comprising chemical precipitation, thermal treatment, mechanical grinding, and homogeneous mixing", was established. Additionally, a 3D-printed clamping-limiting module was designed to stabilize the optical path configuration, thereby ensuring high consistency in laser focusing position and sample surface planarity across different measurement batches and providing reliable hardware assurance for signal acquisition. During the spectral acquisition stage, the laser operating voltage parameters were optimized, achieving an effective balance between plasma signal intensity and signal-to-noise ratio under the designated laser operating conditions. Experimental results demonstrate that the method exhibits robust resistance to matrix interference under typical high-magnesium matrix conditions. A stable linear quantitative model was established within the lithium mole fraction range of 10%-90%, yielding a coefficient of determination ($R^2$) of 0.985. The findings indicate that the proposed "liquid-to-solid transformation" strategy effectively mitigates the adverse effects of complex liquid matrices on LIBS detection, thereby providing reliable technical support for the on-site rapid detection and assessment of lithium resources in salt lakes.

**Key words**: laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); lithium quantitative analysis; high-magnesium matrix; solid-phase enrichment; functionalized membrane

## 0 引言

锂(Li)作为"21世纪的能源金属",在新能源汽车动力电池、储能系统及受控核聚变等领域具有重要的战略意义[1]。全球锂资源主要赋存于硬岩矿和盐湖卤水中,其中盐湖卤水因资源储量丰富(约占全球总储量的48%)且开发成本相对较低,已成为当前全球锂资源开发与利用的重要来源[2]。随着对盐湖锂资源开发强度的不断提升,实现对卤水中锂及其伴生元素(如硼、钾、镁等)[3-4]的快速、准确检测,对于资源勘探、储量评估及提锂工艺过程监控具有重要意义。

目前,盐湖卤水中元素的定量分析主要依赖电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)[5-6]。尽管上述方法具有较高的灵敏度和分析精度,但其在实际应用中仍存在样品前处理流程繁琐、运行成本较高以及难以实现现场快速检测等局限[7],在一定程度上制约了其在野外调查和工业在线监测中的推广应用[8-9]。

激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy,LIBS)是一种基于等离子体发射的原子光谱分析技术,具有分析速度快、样品前处理要求低以及多元素同步检测等特点[10]。其基本原理是利用高能脉冲激光聚焦于样品表面,使局部物质瞬间汽化并形成高温等离子体,等离子体在冷却过程中发射出元素特征谱线,从而实现元素的定性与定量分析[11-12]。由于其适用于固体、液体和气体等多种形态样品,LIBS在环境监测[13]、材料分析[14]及工业检测等领域展现出良好的应用前景[15-16]。

然而,将LIBS技术直接应用于盐湖卤水等液体样品时仍面临诸多挑战:①激光与液体相互作用过程中易产生飞溅和气泡,导致等离子体信号波动加剧,测量结果重复性降低,同时还可能污染光学元件[17-18]。②水对激光能量的强烈吸收会引发等离子体快速淬灭(Quenching effect),从而显著降低光谱信噪比与检测灵敏度[19]。③盐湖卤水中普遍存在的高镁锂比特征会引发明显的基体效应(Matrix effect),高浓度的镁元素不仅增加连续背景强度,还会通过改变等离子体电子数密度影响锂谱线的激发效率[20]。

为克服液态样品直接分析带来的不利影响,近年来的研究趋势转向"液-固转化(Liquid-to-Solid

conversion）”分析策略，即通过吸附或沉积方式将液体样品转化为固态载体后再进行LIBS检测[21-22]。该方法在一定程度上改善了信号质量，但仍存在样品分布不均和基底效应导致定量误差的问题。基于此，本研究提出了一种基于功能化膜辅助固相转化的LIBS分析新策略。通过EDTA/壳聚糖协同改性膜对化学沉淀生成的锂镁碳酸盐进行高效富集，以同步解决液体飞溅、富集效率不足及样品不均匀等问题。

因此，本研究通过构建“仪器硬件稳固化—化学组分固相化—制样流程均一化”的系统性优化体系，设计了3D打印限位模组以提高光路稳定性，建立了基于功能膜的沉淀富集与多级均混制样工艺，并系统探究了高镁基质条件下激光能量参数的优化规律，旨在建立一种适用于高镁盐湖卤水中锂元素的快速、高精度定量分析方法，为盐湖资源的现场勘查与开发提供技术支持。

## 1　实验方法

### 1.1　实验设备与测试条件

激光诱导击穿光谱测试系统：Dawa-200型纳秒脉冲激光器（北京镭宝光电技术有限公司），输出波长1064 nm，最大脉冲能量200 mJ。光谱采集系统：OceanInsight HR2光谱仪，覆盖波段250~350 nm和620~720 nm，积分时间100 μs。实验数据采集时，激光器的重复频率设定为20 Hz，并通过分频方式将实际采样频率控制为5 Hz，以兼顾信号稳定性并避免样品局部过热。激光束经聚焦透镜后垂直入射至样品表面，光斑直径约为1.5 mm。聚焦透镜安装于三维微调透镜座上，以实现激光焦点的精确调节。等离子体辐射信号通过光纤采集并传输至光谱仪进行分析，系统整体结构与分析流程如图1所示。

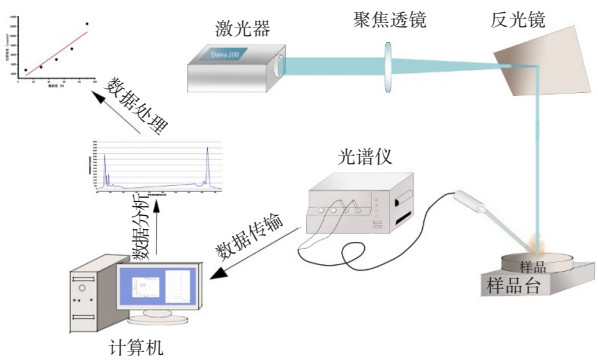



**图1　激光诱导击穿光谱检测系统示意图及分析流程**

Fig.1　Schematic diagram and analysis process of laser-induced breakdown spectroscopy detection system

其他设备：粉末压片机（天津市恒越达科技有限公司），最大压力38 MPa，油缸最大承受压力15 t。压片模具（天津市恒越达科技有限公司），型号BM-13A，使用压力≤78.45 kN（即8吨力）。SCI-VS可调式混匀仪，电压/功率220~330 V，50 Hz，60 W。3D打印机（南京威布三维科技有限公司），型号D300-S，耗材直径1.75 mm，喷头直径0.4 mm，电源参数110-220 V/15 A/200-800 W/50 Hz。

### 1.2　仪器稳定性改进

为提高LIBS测试结果的重复性与稳定性，对实验系统的关键光学部件进行了固定化改进。针对原有系统中光纤探头与样品台距离易发生变化的问题，设计并制备了定制化3D打印限位模组。该模组包含异形光纤夹具（上壁厚1 mm、下壁厚2.5 mm）与样品台基座固定件，通过M6螺纹刚性连接，从而有效锁定信号采集角度与探测距离，显著降低了由机械抖动和位置偏差引入的系统误差。

### 1.3　样品制备：功能膜辅助的固相转化策略

本研究采用“液-固转化”策略将液态卤水样品转化为适用于LIBS分析的固体靶材，主要包括化学沉淀富集与物理均一化压片两个步骤。

#### 1.3.1　化学沉淀与功能膜富集

实验通过碳酸盐共沉淀法实现锂、镁离子的固化处理。向模拟盐湖卤水样品中加入碳酸钠溶液作为沉淀剂，并调节反应体系的pH值以促进离子沉淀完全（具体优化参数见结果与讨论部分）。反应完成后，悬浊液经静置陈化处理。为改善微粒捕获与沉淀均匀性，实验选用EDTA/壳聚糖协同改性膜作为过滤介质，通过真空抽滤实现固液分离。该膜材料兼具多齿络合与静电吸附特性，有利于提高沉淀微粒的截留效率和分布均匀性。

#### 1.3.2　物理均一化与压片成型

为消除样品在固相沉淀和干燥过程中可能产生的局部团聚现象，建立了“烘干—手动研磨—机械均混”的三级均一化处理工艺，使样品分布均匀，提升LIBS分析结果稳定性。具体操作如下：将富集有沉淀物的滤膜置于烘箱中低温烘干至恒重；随后将固体粉末转移至玛瑙研钵中进行初步研磨，破坏硬质结块；最后，将粉末转移至SCI-VS可调式混匀仪中进行深度机械混合，以确保锂、镁碳酸盐组分的分散均匀度。最后，称取处理后的混合粉末200 mg填入压片模具中，使用分步加压的方法，首先在5 MPa压力下预压并保持5 s，随后将压力升至20 MPa，并保

压55 s，制备直径为13 mm的致密圆片样品，用于后续LIBS光谱采集。

由于LIBS技术的分析精密度与准确度在很大程度上受样品均匀性的影响[23]，为最大限度降低由局部不均匀引入的误差，本研究对不同样品制备方式进行了系统比较。原料使用样品前处理方法中所得到的碳酸锂和碳酸镁粉末，配制一系列不同锂含量的混合样品，锂的摩尔分数按设定比例梯度变化（文中所述锂的摩尔分数均指金属元素锂与镁之间的摩尔分数）。每一种摩尔配比均独立制备3个平行样品，并在后续LIBS测量中取其信号平均值作为该配比的代表性结果，以提高统计的可靠性。

### 1.4 激光诱导击穿光谱参数优化与数据分析

为系统优化激光诱导击穿光谱的实验条件，并确保后续定量分析的可靠性，本研究构建了包含信噪比（SNR）、信噪比相对标准偏差（SNR-RSD）、光谱强度相对标准偏差（Intensity-RSD）的多维核心评价体系。这些指标分别从信号质量的强度、稳定性以及测量结果的精密度三个维度，为各种参数的确定提供了客观判据。

信噪比（SNR）是衡量分析方法检测灵敏度的关键参数，选取锂元素特征谱线Li Ⅰ 670.97 nm的峰值强度作为信号值，并选取该谱线附近无干扰的平坦背景区域计算噪声。其计算公式为：

$$\mathrm{SNR}=\frac{I_{\mathrm{peak}}-\bar{I}_{\mathrm{noise}}}{\sigma_{\mathrm{noise}}}, \tag{1}$$

式中：$I_{\mathrm{peak}}$为特征峰绝对信号强度；$\bar{I}_{\mathrm{noise}}$为背景噪声均值；$\sigma_{\mathrm{noise}}$为背景噪声区域的标准偏差。通过选取该特征谱线两侧无干扰谱线的背景区，计算其强度标准偏差予以表征。SNR越高，表明信号质量越优，检测灵敏度越好。

值得注意的是，本研究除计算SNR的平均值外，还引入了同一条件下多次测量所得SNR值的相对标准偏差，以评估信噪比的波动性。一个理想的条件不仅应具有高的平均SNR，其SNR值本身也应保持稳定，低波动的SNR是方法稳健性的重要体现。

相对标准偏差（RSD）用于评估分析方法的稳定性与精密度的核心指标，本研究分别计算光谱强度的RSD（表征激发稳定性）与信噪比的RSD（表征方法稳健性），其计算公式为：

$$\mathrm{RSD}=\left(\frac{s}{\bar{x}}\right)\times 100\%, \tag{2}$$

式中：各参数定义如下：$s$为样本标准偏差；$\bar{x}$为算术平均值。RSD值越低，说明数据离散程度越小，LIBS分析的重复性越高，测量结果越可靠。

在后续的参数优化研究中，理想的实验条件应同时满足高信噪比（High SNR）与低离散度（Low RSD）。当两者发生冲突时，将优先考虑RSD较小的条件以保证定量分析的重现性，在此基础上追求更高的信噪比。基于此，对激光器的工作电压、延迟时间等所有关键参数进行优化。因此，上述指标对于确立本实验最优且稳健的分析条件起着至关重要的指导作用。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 功能膜辅助的固相转化与沉积效率

为实现盐湖卤水中的锂、镁离子向固相碳酸盐的高效转化，需精确控制碳酸钠的添加量和溶液pH值。通过系统实验，获得了碳酸钠投加量、体系pH与锂、镁沉淀效率之间的关系，如表1所示。当碳酸钠用量为2.0 g/L时，溶液pH值约为10.8，此时锂和镁的沉淀效率分别达到95.6%和97.2%，所得沉淀颗粒较大、形貌均一，有利于后续固液分离。

当碳酸钠用量低于2.0 g/L时，体系pH偏低，锂、镁碳酸盐沉淀不完全，沉淀效率明显下降，不利于后续定量分析的准确性。而当用量高于2.0 g/L时，虽然锂、镁的沉淀效率略有提升，但体系中残留的过量碳酸钠逐渐增多，易在干燥和压片过程中形成额外的无效基体成分，影响压片致密性和光谱基线稳定

**表1 碳酸钠用量与沉淀效率关系**

Tab.1 Relationship between sodium carbonate dosage and precipitation efficiency

| 碳酸钠用量/(g·L$^{-1}$) | pH | 锂沉淀效率/% | 镁沉淀效率/% | 沉淀物状态 | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 | 9.2 | 78.5 | 82.3 | 细小、白色沉淀 | 沉淀不完全 |
| 1.0 | 9.8 | 85.2 | 87.6 | 细小、白色沉淀 | 沉淀较完全 |
| 1.5 | 10.3 | 92.1 | 94.8 | 较大、白色沉淀 | 沉淀完全 |
| 2.0 | 10.8 | 95.6 | 97.2 | 较大、白色沉淀 | 沉淀完全，少量碳酸钠残留 |
| 2.5 | 11.3 | 96.8 | 98.5 | 大、白色沉淀 | 沉淀完全，过量碳酸钠较多 |
| 3.0 | 11.7 | 97.2 | 99.0 | 大、白色沉淀 | 沉淀完全，过量碳酸钠明显 |

性。残留原因可能为过量$CO_3^{2-}$导致溶液未完全反应。其在压片中会降低致密性并干扰光谱基线，因此需控制添加量。因此，本研究确定碳酸钠的最佳添加量为2.0 g/L，对应pH约10.8，在该条件下制备碳酸锂和碳酸镁粉末，为后续LIBS检测提供稳定的前体样品。

在确定沉淀工艺的基础上，为进一步提高碳酸锂沉淀物的截留效率和均匀性，本研究系统考察了不同膜材料对碳酸锂/碳酸镁沉淀捕获性能。评价指标包括锂特征谱线的相对强度、信号相对标准偏差（RSD）以及富集效率，相关结果如表2所示。与仅依赖物理截留作用的纯尼龙膜相比，引入壳聚糖后，膜表面带有正电荷，可与碳酸盐颗粒表面的负电荷发生静电吸附作用，锂信号强度和富集效率显著提升，且RSD有所降低，说明静电作用有助于提高沉淀在膜表面的分散性与重复性。

此外，DTPA/壳聚糖膜和EDTA/环糊精膜同样表现出较高的锂信号强度和富集效率，证明了本方法中通过调节络合剂种类及天然高分子基底，可在一定范围内拓展功能化膜材料的组合与应用场景。然而综合考虑信号强度、RSD及制备工艺的可行性，EDTA/壳聚糖协同改性膜为本研究中固相转化与富集的最优膜材料，为后续LIBS检测提供了稳定、可重复的固体样品靶。

在此基础上进一步引入多齿络合剂可显著增强膜材料的功能化程度。其中，EDTA/壳聚糖改性膜表现最为优异，其锂信号归一化强度最高，RSD仅为2.5%，富集效率达95.6%。这表明物理截留、静电吸附和多齿络合三种机制在该膜中实现了协同作用。一方面，壳聚糖骨架提供了良好的机械支撑及带正电的吸附位点，可有效捕获带负电的碳酸盐颗粒；另一方面，EDTA分子上的多齿配位基团能够与残留的金属离子形成稳定络合物，促进微细颗粒向膜表面的富集和固定，从而获得更高的锂回收率和更低的信号波动。

### 2.2 不同制样方法对LIBS检测结果稳定性的影响

在样品混合时，考虑到碳酸盐沉淀在干燥过程易出现团聚及结块现象，本研究设计并比较了三种制样流程。A：沉淀经过滤后在未完全干燥状态下直接使用混匀仪混合；B：沉淀完全烘干后再使用混匀仪混合；C：沉淀完全烘干后使用手工研磨和均混仪二次混合。三种方法的差异主要体现在是否对干燥样品进行预研磨以及混合过程的机械作用强度，预期会对最终压片的均匀性和LIBS信号稳定性产生显著影响。上述三种流程均采用统一的压片成型参数，即片剂质量200 mg，相同分步加压工艺（5 MPa预压5 s，20 MPa保压55 s）以提升坯体密度与均匀性。

为评估三种制样方法对LIBS检测性能的影响，本研究从三个关键指标进行量化比较：峰值强度相对标准偏差（Relative Standard Deviation，RSD）、信噪比（Signal-to-Noise Ratio，SNR），以及信噪比的相对标准偏差（SNR_RSD），相关结果列于表3。表中Peak_s、Peak_mean分别表示锂特征峰峰值的标准偏差和均值，用于计算RSD；SNR_mean表示锂特征峰的平均信噪比；SNR_RSD则表征该信噪比在多次重复测量中的波动程度。信噪比采用峰值与背景噪声统计法计算：选取锂特征峰（670.97 nm）的峰值强度，噪声评估则选取峰位两侧无特征谱线的平坦背景区，前端选取648.475~650.038 nm波段，后端选取690.041~691.385 nm波段，分别计算这两个噪声区域的均值与标准偏差，作为整体噪声估计。

根据表3数据，样品的制备方式对LIBS检测结果的稳定性具有显著影响。尽管三种制备方式所得锂特征峰信号的SNR均值相差不大，但其相对标准偏差（RSD）存在明显差异，反映出数据稳定性的显著差别。其中，方法A所获得的SNR相对标准偏差明显高于另外两种方法，表明在未充分干燥的情况下直接混匀难以保证样品在压片中的均匀分布，导

**表2 膜优化数据**

Tab.2 Membrane optimization data

| 膜材料 | 络合剂 | 天然高分子材料 | Li信号强度（相对值） | RSD/% | 富集效率/% | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 纯尼龙膜 | — | — | 75.0 | 4.2 | 68.5 | 仅物理截留 |
| 壳聚糖膜 | — | 壳聚糖 | 88.5 | 3.1 | 82.7 | 仅静电吸附 |
| EDTA/壳聚糖膜 | EDTA | 壳聚糖 | 100.0 | 2.5 | 95.6 | 物理截留+静电吸附+多齿络合 |
| DTPA/壳聚糖膜 | DTPA | 壳聚糖 | 95.0 | 3.1 | 93.2 | 物理截留+静电吸附+多齿络合 |
| EDTA/环糊精膜 | EDTA | 环糊精 | 88.0 | 3.8 | 89.5 | 物理截留+静电吸附+多齿络合 |
| DTPA/环糊精膜 | DTPA | 环糊精 | 82.5 | 4.5 | 84.3 | 物理截留+静电吸附+多齿络合 |

**表3 不同混合制备样品方法对数据信息度和稳定性的影响**

Tab.3 The impact of different mixed sample preparation methods on data information content and stability

| 混合方式 | 峰值强度 | | | 信噪比 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Peak_s | Peak_mean | Peak_RSD/% | SNR_s | SNR_mean | SNR_RSD/% |
| A:混匀仪 | 623.74 | 6 470.41 | 9.64 | 7.20 | 33.16 | 21.72 |
| B:粉末烘干和混匀仪 | 703.89 | 6 748.24 | 10.43 | 2.20 | 32.02 | 6.88 |
| C:烘干后研磨和混匀仪 | 483.82 | 7 564.99 | 6.40 | 2.10 | 31.66 | 6.62 |

致测量结果的重复性较差。因此,A方法不适合作为本体系的标准制样流程。

相较之下,方法B和方法C的SNR_RSD较为接近,说明两者均能提供足够的信号强度。但方法C的RSD明显更低,说明其在多次重复测量中的信号波动更小,数据稳定性更高。这一差异主要归因于在烘干后增加的手动研磨,有效破碎了干燥过程中形成的硬质团聚体,显著提高了粉末的细度和混合均匀性,从而减弱了单个激光烧蚀点之间成分波动对光谱信号的影响。

综合考虑信号强度、数据稳定性以及实际操作的可行性,本研究最终选定“沉淀烘干—手动研磨—混匀仪混合”的方法作为标准样品制备流程,并在后续LIBS定量分析中统一采用该制样方式,以保证不同批次样品之间的可比性和检测结果的可靠性。

### 2.3 最优电压参数筛选与分析

激光器的工作电压直接决定单脉冲输出能量,从而影响等离子体温度、电子数密度及谱线激发强度,是LIBS实验中最为敏感的运行参数之一。为确定本体系下的最优工作电压,在固定其他实验参数不变的前提下,本研究系统考察了激光器工作电压对锂特征谱线的影响。测试样品选取锂摩尔分数为80%的镁锂混合压片。

本实验所用仪器的最大工作电压为725 V。预实验结果表明,当工作电压≤630 V时,激光能量不足,所产生的等离子体发射强度接近背景噪声,导致Li Ⅰ 670.97 nm特征谱线的SNR偏低且重复性较差,难以满足定量分析需求[24]。因此,本研究系统性地考察了640~720 V不同电压条件下的锂特征光谱信号强度,各电压条件下锂特征峰峰值强度均值如图2所示,相应的SNR、峰值强度及其RSD与SNR_RSD统计结果列于表4。

由图2与表4可见,随着工作电压由640 V增加至720 V,锂特征峰的平均强度整体呈上升趋势,表明更高的激光能量有利于提高等离子体激发效率。然而,信噪比和数据离散度并未同步改善,而是在中等电压区域表现出更优的综合特性。在640 V条件下,锂特征峰的SNR最高(36.20),表明该条件下信号与噪声水平的对比度最优。然而,其SNR_RSD最高,为8.34%,表明SNR在脉冲间波动显著,信号稳定性不足。将电压提高至660 V后,锂特征峰的SNR_mean略有下降(30.99),但峰值强度的RSD降

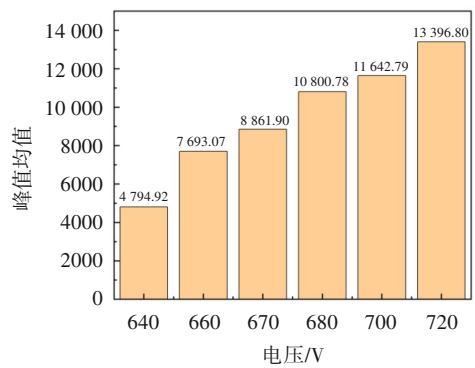



**图2 锂特征峰在不同电压条件下峰值强度均值**

Fig.2 Mean peak intensity of lithium characteristic peaks under different voltage conditions

**表4 不同电压条件下对数据信息度和稳定性的影响**

Tab.4 The impact of different voltage conditions on data information content and stability

| 电压/V | 峰值强度 | | | 信噪比 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Peak_s | Peak_mean | Peak_RSD/% | SNR_s | SNR_mean | SNR_RSD/% |
| 640 | 426.55 | 4 794.92 | 8.90 | 3.02 | 36.20 | 8.34 |
| **660** | **438.43** | **7 693.07** | **5.70** | **1.29** | **30.99** | **4.16** |
| 670 | 577.24 | 8 861.90 | 6.51 | 1.11 | 29.60 | 3.73 |
| 680 | 842.13 | 10 800.78 | 7.80 | 1.32 | 27.23 | 4.86 |
| 700 | 711.73 | 11 642.79 | 6.11 | 1.30 | 25.36 | 5.11 |
| 720 | 779.79 | 13 396.81 | 5.82 | 1.11 | 23.36 | 4.74 |

至5.70%，SNR_RSD降低至4.16%，说明在660 V条件下，信号强度仍处于较高水平，而测量重现性和信噪比稳定性则得到明显改善。

进一步增大电压至670~720 V时，虽然锂特征峰的平均强度继续上升，但SNR呈持续下降趋势（由29.60逐步降至23.36）。在700~720 V条件下，背景连续谱和噪声分量增加，高能量脉冲易引发等离子体形态波动和局部过饱和发射，从而削弱有效SNR。与此同时，670~680 V条件下峰值强度的RSD再次升高（6.51%和7.80%），说明过高电压会引入额外的不稳定因素，不利于获得高精密度的定量结果。尽管720 V条件下的RSD略有回落（5.82%），但其SNR为所有测试条件中最低（23.36），已难以满足低含量锂检测对灵敏度的要求。

综合信号强度、噪声控制以及测量稳定性三方面因素，660 V工作电压在本实验体系中实现了较佳平衡，以兼顾较高的信噪比与良好的分析重复性，能够满足高镁基质中锂元素的定量分析需求。因此，本研究选定660 V作为激光器的最优工作电压，并在后续所有样品的LIBS光谱采集中固定采用该参数，以保证定量模型构建与应用过程中的可比性与可靠性。

### 2.4 不同锂镁原子比的光谱特征

根据预设的锂镁原子比，精确称量碳酸锂与碳酸镁原料，系统配制了锂摩尔分数为10%~90%的9种不同配比样品，以系统研究组分变化对LIBS光谱行为与理化特性的影响。样品制备采用开发的“烘干-手动研磨-机械均混”标准化流程，每个配比独立制备三个平行样品，并单独制备纯碳酸锂（摩尔分数100%）压片的三个平行样品用于对比探究镁元素对锂元素谱线强度的影响。

激光诱导击穿光谱（LIBS）技术通过一个样品的九个不同位置进行测量收集。每次检测时均对样品位置进行移动，以防止样品聚焦位置对LIBS信号稳定性的影响[25]，每个样品共采集九组光谱数据，并在谱图中标定锂元素的特征峰（670.97 nm）。为降低系统误差并提高信噪比，每个位置进行三次激光剥蚀并使用滑动平均的平滑处理方式。本研究选取670.97 nm作为锂的特征分析谱线，累计获取270组原始光谱数据。

在数据预处理过程中，为排除偶然极端值对统计结果的干扰，本研究对每个压片样品获得的9组光谱，按Li Ⅰ 670.97 nm特征峰峰值强度由小到大排序，剔除其中的1个最大值和1个最小值，保留中间的7组数据作为该样品在空间尺度上的代表性测量结果。“最大-最小值剔除”策略在不显著降低数据量的前提下，有效抑制了由局部微观不均匀或偶发脉冲波动引起的异常偏离。

为进一步降低样品不均质性与基体效应引入的误差，本研究对同一锂镁原子比条件下3个平行压片的有效数据进行了整合处理。具体而言，将每个平行样品经异常值剔除后保留的7组光谱合并，计算其Li Ⅰ 670.97 nm特征峰峰值强度的算术平均值，并以此作为该组成条件下的代表性峰强信号，用于后续定量标定与趋势分析。基于这一处理流程，可获得不同锂镁原子比下的平均光谱及对应的特征峰强度，图3为各组成条件下代表性光谱的汇总图，直观展示了锂谱线强度随锂镁原子比变化的系统性规律。此外，随着镁含量升高，等离子体电子密度增加，导致锂激发效率下降，表现为特征峰强度整体减弱。并且，实验采集到的光谱中未观察到明显自吸收效应，谱线形态保持对称，可用于标准曲线的建立。

### 2.5 锂含量校准曲线与基体抑制效应

在获取所有特征峰数据后，以锂的摩尔分数为自变量（$x$），对应的锂特征谱线Li Ⅰ 670.97 nm的光谱发射强度为因变量（$y$）进行线性最小二乘法回归拟合分析，建立锂含量的定量校准模型，结果如图4所示。在锂摩尔分数10%~90%的范围内，相关系数（$R^2$）为0.985，表明在高镁基质条件下，锂的谱线强度与其摩尔分数之间存在显著的线性关系。图中误

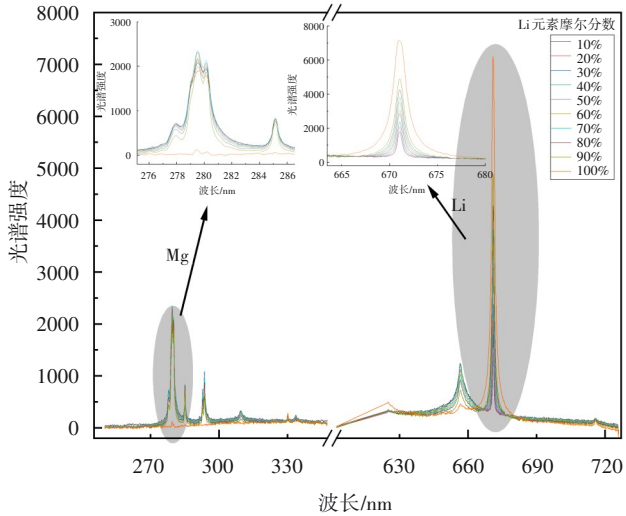



**图3 不同锂镁原子比光谱汇总图**

Fig.3 Spectral summary plot of different lithium-magnesium atomic ratios

差棒反映的是同一锂镁原子比条件下多次测量所得峰值强度的标准偏差，直观展示了不同组成样品的信号离散程度。

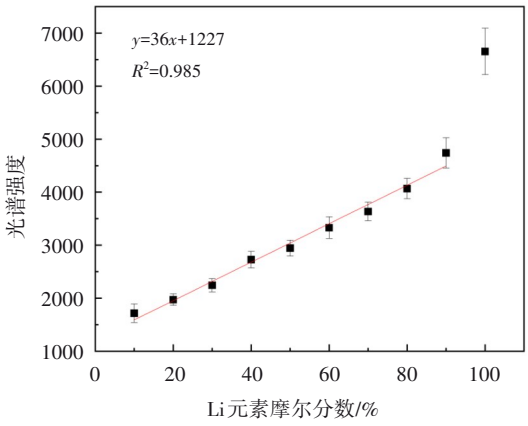



**图4 不同锂镁原子比标准曲线**

Fig.4 Standard curve with different lithium-magnesium atomic ratios

然而，与纯锂样品相比，含镁基质中锂的谱线整体强度明显降低，呈现出典型的基体抑制效应。这主要源于镁元素在等离子体中对电子数密度和温度分布的影响，从而改变了锂原子/离子的激发与辐射过程，使得在相同锂摩尔分数下的有效发射强度下降。即使存在基体抑制现象，经功能膜富集和多级均一化制样后，锂的LIBS信号在所述浓度范围内仍保持良好的线性响应，证实前期样品前处理与参数优化有效缓解了复杂基体对定量分析的不利影响。该标准曲线为后续未知样品中锂的预测提供了可靠依据，同时验证了本文所采用的样品前处理方法与LIBS检测方案在所述浓度范围内的适用性与有效性。

## 3 结论

本研究围绕盐湖卤水高镁基质中锂含量的快速定量需求，构建了功能化膜富集与标准化固相制样结合的LIBS快速定量分析体系，对样品前处理、LIBS仪器稳定性及相关实验参数进行系统优化，解决了盐湖卤水中高镁基体造成的飞溅、信号不稳定与定量困难问题。其中，EDTA/壳聚糖协同改性膜凭借物理截留、静电吸附与多齿络合的协同作用，实现了锂信号的高灵敏响应与高重复性富集，为本研究中固相转化与富集的最优膜材料。且沉淀烘干—手动研磨—混匀仪混合的制样流程被确认为兼顾信号强度与数据稳定性的最优固相制备方式。在此基础上通过优化沉淀条件及激光能量参数，成功建立锂摩尔分数10%~90%的稳定线性模型（$R^2$=0.985）。该体系可为盐湖锂资源的现场快速检测与储量评估提供可行且具有推广潜力的技术研究基础。

## 参考文献：

[1] 牛磊，徐田武，彭君，等. 东濮凹陷沙河街组富锂、钾卤水资源特征、潜力及其油气响应[J]. 断块油气田，2025，32(5)：806-815.
Niu L，Xu T W，Peng J，et al. Characteristics，potential and oil-gas response of rich lithium-potassium brine resources of Shahejie Formation in Dongpu Sag[J]. Fault-Block Oil and Gas Field，2025，32(5)：806-815.

[2] Fuentealba D，Flores-Fernández C，Troncoso E，et al. Technological tendencies for lithium production from salt lake brines：Progress and research gaps to move towards more sustainable processes[J]. Resources Policy，2023，83：103572.

[3] 冯小俊，韩存昊，蒋林杉，等. 盐湖卤水提锂技术及其未来展望[J]. 河南化工，2024，41(11)：36-39.
Feng X J，Han C H，Jiang L S，et al. Lithium extraction technology from salt lake brine and its future prospects[J]. Henan Chemical Industry，2024，41(11)：36-39.

[4] 王子浩. 固体相变因素影响下锂钾镁硼资源元素迁移规律研究[D]. 天津：天津科技大学，2023.
Wang Z H. Research on migration law of lithium potassium magnesium boron resources under solid phase transition factors[D]. Tianjin：Tianjin University of Science and Technology，2023.

[5] Vuollo P，Honkamo J，Niemelä M，et al. Determination of boron and lithium in ferroelectric samples by ICP-OES and ICP-MS[J]. Microchimica Acta，2009，164(1)：217-224.

[6] Wiggershaus B，Jeskanen M，Roos A，et al. Trace element analysis in lithium matrices using micro-discharge optical emission spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry，2024，39(5)：1248-1259.

[7] 贾尧. 工业废水重金属LIBS在线监测系统功能设计与验证[D]. 合肥：中国科学技术大学，2018.
Jia Y. Function design and verification of on-line monitoring system for heavy metals in industrial wastewater by LIBS[D]. Hefei：University of Science and Technology of China，2018.

[8] Pan K Z，Li J M，Zhong S L，et al. Preparing microparticles on an elementary substrate using a micro-hole array sprayer to assist LIBS：A highly sensitive trace rare earth element detection method for aqueous solution analysis[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry，2024，39(7)：

1895-1902.

[9] 刘宗鑫,沈学静,李冬玲,等. 基于激光诱导击穿光谱法的不锈钢粉末直接测定方法研究[J]. 粉末冶金工业,2020,30(2):35-40.
Liu Z X,Shen X J,Li D L,et al.Study on sampling method for direct quantitative analysis of multi-element in stainless steel powders[J]. Powder Metallurgy Industry,2020,30(2):35-40.

[10] dos Santos A A,Barsanelli P L,Pereira F M V,et al. Calibration strategies for the direct determination of Ca,K,and Mg in commercial samples of powdered milk and solid dietary supplements using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Food Research International,2017,94:72-78.

[11] 丁珂. 自吸收效应对土壤重金属定量分析精度的影响研究[D]. 长春:长春工业大学,2025.
Ding K. Study on the influence of self-absorption effect on the quantitative analysis accuracy of heavy metals in soil[D]. Changchun: Changchun University of Technology,2025.

[12] Stefas D,Gyftokostas N,Nanou E,et al. Laser-induced breakdown spectroscopy:An efficient tool for food science and technology (from the analysis of Martian rocks to the analysis of olive oil,honey,milk,and other natural earth products)[J]. Molecules,2021,26(16):4981.

[13] Hu Z L,Zhang D,Wang W L,et al. A review of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry,2022,152:116618.

[14] 邵妍,张艳波,高勋,等. 激光诱导击穿光谱技术的研究与应用新进展[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(10):2593-2598.
Shao Y,Zhang Y B,Gao X,et al. Latest research on and applications progress in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2013,33(10):2593-2598.

[15] Zhang Y,Zhang T L,Li H. Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in environmental monitoring[J]. Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy,2021,181:106218.

[16] Mehta P,Populwar V,Shinde N,et al. Laser induced breakdown spectroscopy:A promising analytical technique [J]. Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research,2025,59(1):30-36.

[17] Yaroshchyk P,Morrison R J S,Body D,et al. Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy:A comparison between liquid jets and static liquids[J]. Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy,2005,60(7/8):986-992.

[18] 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.

[19] Fu Y T,Gu W L,Hou Z Y,et al. Mechanism of signal uncertainty generation for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Frontiers of Physics,2020,16(2):22502.

[20] Zhang C,Zhou L,Liu F,et al. Application of deep learning in laser-induced breakdown spectroscopy:A review[J]. Artificial Intelligence Review,2023,56(2):2789-2823.

[21] 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.

[22] You Z K,Li X L,Huang J,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.

[23] Wang X,Zhang L,Fan J J,et al. Parameters optimization of laser-induced breakdown spectroscopy experimental setup for the case with beam expander[J]. Plasma Science and Technology,2015,17(11):914.

[24] Rezaei F,Cristoforetti G,Tognoni E,et al. A review of the current analytical approaches for evaluating,compensating and exploiting self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy,2020,169:105878.

[25] 王琦,陈兴龙,王静鸽,等. 影响激光诱导等离子体稳定性的因素研究[J]. 光学学报,2014,34(6):1030002.
Wang Q,Chen X L,Wang J G,et al. Research on factors affecting the stability of laser-induced plasmas[J]. Acta Optica Sinica,2014,34(6):1030002.

(编辑 郑壮丽)