

脐橙含铅量的激光诱导击穿光谱检测实验研究

陈添兵 姚明印 刘木华 周华茂 林永增

(江西农业大学生物光电及应用重点实验室, 江西 南昌 330045)

摘要 实验利用 1064 nm Nd:YAG 纳秒激光器诱导击穿脐橙样品产生等离子体光谱, 用八通道光纤光谱仪测量脐橙的激光诱导击穿光谱(LIBS)特性, 通过鉴别分析, 选取铅的(PbI 405.78 nm)特征谱线作为分析线, 测定不同铅浓度下的特征谱线强度, 根据谱线强度与浓度的关系, 建立定标曲线。实验结果表明, 脐橙中重金属铅元素含量较低时, 其光谱谱线强度与浓度呈线性关系, 其拟合度为 0.95; 脐橙中重金属铅元素含量较高时, 等离子体发射光谱的谱线存在自吸收现象, 使其定标曲线向下偏移趋势, 呈现曲线关系, 其拟合度为 0.98。LIBS 技术还可以快速分析出水果样品中重金属元素的相对含量, 能实际应用于与食品安全相关的领域。

关键词 光谱学; 等离子体; 激光诱导击穿光谱; 重金属; 食品安全

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP49.101406

Analysis of the Pb Element in Gan Navel Orange Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Chen Tianbing Yao Mingyin Liu Muhua Zhou Huamao Lin Yongzeng

(Optics-Electrics Application of Biomaterials Laboratory, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China)

Abstract In the experiments, laser induced breakdown spectra produced by infrared radiation of Nd:YAG nanosecond laser, are measured by fiber optic spectrometer for navel orange. The characteristic spectral line of PbI 405.78 nm is selected as the analysis of line. By measuring the intensities of the characteristic spectral line with different Pb concentrations. According to relation between the spectral line intensity and concentration the calibration curves are established. The experimental results show that the spectral line intensity increases linearly with the concentration of Pb under the condition of low concentration, and increases nonlinearly with the concentration of Pb under the condition of high concentration in Gannan navel oranges, of which minimal fitting degree (R^2) are 0.95 and 0.98, respectively. The experimental results also show that, LIBS can quickly analyse the relative content of the heavy metal element in the fruit sample, and can be applied in the field related to foodstuff safety.

Key words spectroscopy; plasma; laser induced breakdown spectroscopy; heavy metal; foodstuff safety

OCIS codes 140.3440; 300.6365; 350.5400

1 引言

赣南脐橙已被列为全国十一大优势农产品之一, 同时被列为国家地理标志保护产品。赣南脐橙含有丰富的维生素、糖、蛋白质及钙、磷、铁等多种营养成分。常食脐橙, 有助于预防动脉血管的硬化, 降低胆固醇, 排泄有色金属、分解脂肪和放射性元素及体内的结存物, 有利于防止癌症等疾病, 具有促进血液循环和新陈代谢, 增强体质, 恢复体力, 保护健康。然而随着工业、矿业等行业的迅速发展, 尤其是来自有色金属冶炼过程中所排出的含铅废水、废气、废渣和由汽车排出的含铅废气, 这些对铅的大量使用致使铅污染从职业环境向水、土壤、大气、食品及日常生活环境发展^[1], 使得赣南脐橙也受到铅的污染。而且铅是分布广、有蓄积性

收稿日期: 2012-06-11; 收到修改稿日期: 2012-07-10; 网络出版日期: 2012-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(30972052)、新世纪优秀人才计划(NCET-09-0168)和江西省教育厅科技计划项目(GJJ08514)资助课题。

作者简介: 陈添兵(1986—), 硕士研究生, 主要从事环境污染光学无损检测方面的研究。E-mail: tianbing2010@163.com

导师简介: 刘木华(1969—), 博士, 教授, 主要从事农产品光学检测方面的研究。E-mail: suikelmh@sohu.com(通信联系人)

的污染源,使得除铅成为各个领域所面临的重要问题。前人通常应用火焰式原子吸收光谱法(FLAA)、电感耦合等离子体光谱法和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[2,3]等化学方法检测重金属元素,虽然这些检测方法灵敏度很高,但是其取样、化验等一系列过程比较繁琐,而且耗时较长,不能完成现场快速检测。

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)是一种近些年随着激光技术以及光谱仪器的发展而兴起的对元素定性和定量分析的光谱技术,其原理是利用高辐射功率密度激光聚焦至样品表面,使样品在瞬间气化成高温激光等离子体,等离子体回到基态时会发出各自的特征光谱,对此光谱进行探测可同时获得样品中的所有元素组成和含量信息^[4]。LIBS技术因其快速、多元素实时测量和样品制备简单等特点^[5],可以实现对样品快速、无接触地在线检测,已经被广泛应用于远程环境监测^[6,7]、水污染^[8,9]、土壤污染^[10,11]、冶金与矿业^[12]、钢液检测^[13]和化肥鉴定^[14]等领域。

本文先利用 LIBS 技术检测脐橙中重金属元素,获得 Pb I 405.78 nm 处的谱线强度;再结合火焰式原子吸收光谱法检测脐橙中重金属元素铅含量,通过分析脐橙中重金属元素铅含量与其谱线强度的关系,建立定标曲线。

2 实验

2.1 实验装置

实验装置原理图如图 1 所示,主要包括调 Q 脉冲 Nd:YAG 激光器、光纤光谱仪、DG535、二维精密移动平台、反射镜、聚焦透镜和计算机。激光器工作波长为 1064 nm,脉宽为 8 ns,频率为 2 Hz,单脉冲最大输出能量为 200 mJ。光纤光谱仪(AvaSpec-2048FT-8RM)采用外触发采样方式工作,是由 DG535 提供脉冲信号进行触发工作的,其测量波长范围为 200~1050 nm,分别覆盖 200~317,315~417,415~499,497~565,563~673,671~750,748~931,929~1050 nm 光谱波段,分辨率分别达到了 0.09,0.07,0.06,0.08,0.08,0.12,0.13,0.11 nm;内部集成 2048 pixel 的 CCD 探测器,工作中,实验采用的激光能量为 110 mJ,光谱仪采集信号的积分时间为 2 ms,延迟时间为 1400 ns,激光通过一个 45° 的反射镜和一个焦距 100 mm 的透镜聚焦在脐橙样品表面产生激光等离子体,等离子体冷却过程中发射的光谱信号由光纤探头收集,采集到的光谱信号由光纤传导进入光谱仪,再由数据线传输到计算机中记录存储,然后利用光谱仪自带的软件(AvaSoft 7.4)进行处理分析。

2.2 样品制备

实验样品来自江西省赣州市的赣南脐橙,实验步骤如下:

1) 纯净水洗涤除去脐橙表面杂质,然后自然晾干,放入不同浓度的硝酸铅[Pb(NO₃)₂]溶液中进行浸泡污染,浸泡 40 h 后,取出再用纯净水洗涤,自然晾干之后对样品进行激光诱导击穿光谱实验,每个样品进行 5 次光谱测量,每次测量是通过累加 30 个激光脉冲记录一组数据;

2) 用国家标准规定的湿法消解法消解激光诱导击穿光谱实验之后的脐橙,消解过程中,取 2 g 左右脐橙表皮并剪碎置于 100 mL 的三角瓶中,加入 20~30 mL 的优级纯硝酸,置于电热板上加热消解,如果消解至 10 mL 左右时仍有未分解物或颜色较深的,取下制冷补加 5~10 mL 优级纯硝酸,如此反复几次,至消解液呈淡黄色或无色;

3) 加入 1~2 mL 高氯酸,蒸发至冒白烟即可取下制冷,用少量的纯净水多次冲洗瓶壁,将消解液移入 50 mL 容量瓶中,定容至刻度摇匀备用;

4) 应用火焰式原子吸收光谱法对消解液进行检测,即可得到脐橙中重金属元素铅的实际浓度。

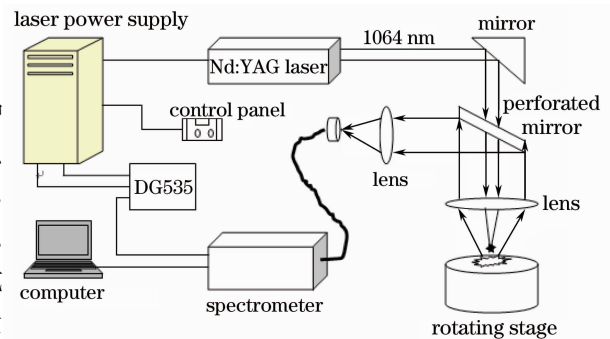


图 1 激光诱导击穿光谱实验系统示意图

Fig. 1 LIBS experimental setup

3 实验结果与分析

3.1 光谱测量

实验记录了脐橙样品在 200~1000 nm 波长范围内的激光等离子体发射光谱,根据美国 NIST 数据库可知,铅元素的谱线主要分布在 280~410 nm 之间,图 2 是实验测得的光谱图,铅的主要谱线有 283.30(I :35000), 357.27(I :35000), 363.96(I :50000), 367.15(I :20000), 368.35(I :70000), 373.99(I :25000), 405.78(I :95000)。其中灵敏度较高的谱线位于 405.78 nm 处,且谱线发射强度(I :95000)最大。由图 2 也可看出,Pb I 405.78 nm 特征谱线比较清晰,受其他元素谱线的干扰较小,因此,实验选取 Pb I 405.78 nm 特征谱线为分析线。

3.2 定量分析

在光谱定量分析中,样品中某元素的特征谱线强度的大小直接反映在试样中所含该元素含量的高低上。元素含量较小时,其特征谱线较弱、较窄,自吸效应较弱;元素含量较大时,其特征谱线较强、较宽,自吸效应也较强。所以通过测量元素特征谱线的强度就可以定量分析出样品中对应元素的含量^[15]。最为常见的光谱定量分析公式为 Lomakin-Scheibe 公式,其推导公式表述为

$$I = aC^b, \quad (1)$$

式中 I 为所测光谱强度, C 为所分析元素的浓度(质量分数), a 和 b 为常数, a 是与试样的激发过程和组成等有关的实验参数, b 是与光源特性、样品中待测元素含量和元素等因素有关, b 称为自吸收系数。一般情况下, b 的取值为 0.5~1.0,当等离子体发射光谱的谱线自吸收现象不明显时, $b \approx 1$,即谱线强度与浓度呈线性关系。

在相同的条件下,对 6 组待测样品进行实验,实验分 LIBS 测量和原子吸收光谱法检测两个部分,由于 LIBS 实验干扰因素较多,为了减少误差,实验对每个样品进行 5 次光谱测量,每次测量是通过累加 30 个激光脉冲记录一组数据,取其光谱强度平均值作定标。用原子吸收光谱法实验检测脐橙样品中的含量,6 组样品的光谱强度值及 Pb 元素含量如表 1 所示。

表 1 样品中 Pb 元素含量和谱线峰值强度值

Table 1 Pb concentration and spectral peak intensity in samples

Sample	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
Average intensity	95.99	163.71	242.13	338.02	405.75	541.95
Pb concentration 10^{-6}	30.56	34.81	43.29	58.14	90.88	173.79
Relative standard deviation / %	20.08	22.51	14.83	13.03	9.26	6.88

由这 6 组样品的数据建立定标曲线,以脐橙样品中铅元素的含量作为横坐标,以 Pb I 405.78 nm 特征谱线的强度值作为纵坐标,图 3 是由 Origin8.0 拟合后的线性关系图,由图 3 可以看出,1~4 号样品中铅元素的含量与光谱强度呈线性关系,其拟合度为 0.95;而 5、6 号样品含量与光谱强度的关系偏离了 1~4 号样品的线性关系,呈曲线关系,其拟合度为 0.98。5、6 号样品含量与光谱强度的关系之所以发生偏移主要原因是元素特征谱线发射时有自吸收现象,自吸收即在当元素含量较高时等离子体外层的低温原子或离子对其内部的辐射光谱发生吸收效应,使得定标曲线在元素高浓度阶段呈向下偏移趋势^[16],即(1)式中的常数 $b \neq 1$,所以呈现曲线关系。利用公式 $C_L = kS_b/m$ (式中 k 为一定置信水平确定的次数,在光谱化学分析方法一般 $k = 3$; S_b 为背景信号的标准偏差; m 为光谱强度对浓度的变化率)。计算得到系统检测限为 7.986×10^{-6} 。

如表 1 和图 4 所示,低浓度样品含铅量测量值的相对误差偏大,这可能与样品浸泡过程中加入的 Pb 含量较小、分布不均匀等因素有关。

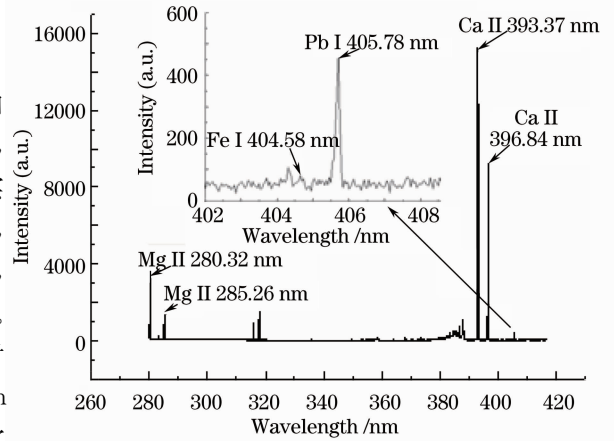


图 2 脐橙样品在 280~410 nm 波长内的等离子体发射光谱

Fig. 2 Plasma emission spectra of navel orange at the 280~410 nm range

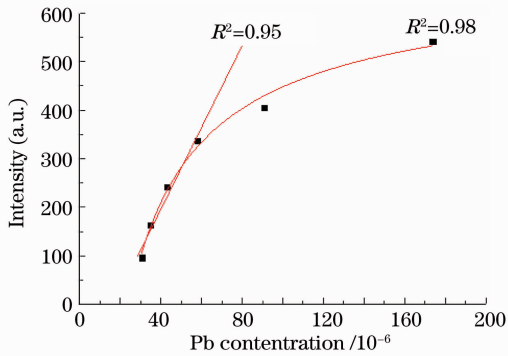


图3 样品中 Pb 元素含量与谱线峰值强度的拟合曲线

Fig. 3 Fitting curve of Pb concentration and spectral peak intensity

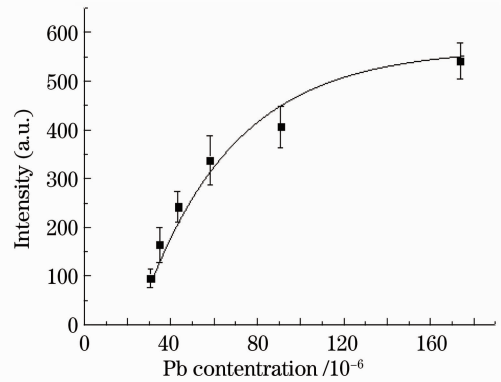


图4 样品 Pb 元素谱线强度的误差棒

Fig. 4 Error bar of Pb spectral peak intensity

4 结 论

实验利用 LIBS 技术对脐橙中的铅元素进行实验研究,通过鉴别分析其 LIBS 光谱线,得出选取铅的 (PbI 405.78nm) 特征谱线作为分析线最合适,谱线清晰且干扰小。根据光谱谱线强度与浓度的关系,建立了定标曲线。实验结果表明,脐橙中铅元素含量较低时,其光谱谱线强度与浓度呈线性关系,其拟合度为 0.95,脐橙中铅元素含量较高时,等离子体发射光谱的谱线存在自吸收现象,使其定标曲线向下偏移,呈现曲线关系,其拟合度为 0.98。同时,在此实验条件下得出了脐橙中铅元素的检测限为 7.986×10^{-6} 。实验结果也表明应用 LIBS 技术可以快速分析出水果样品中重金属元素的相对含量,能够监测与食品安全有关的有害重金属元素的含量,帮助人们选择安全食品。这些研究成果为进一步开展激光诱导击穿光谱技术检测水果中的重金属提供了方法,不过,实验由于人为改变了脐橙中的铅元素的含量,使得脐橙中铅元素的含量较高,自吸收效应比较明显,影响其定量分析的结果,实验条件有待进一步研究从而提高定量分析的精度和降低其检测限值。

参 考 文 献

- Jin Na, Yin Wanzhong. The dangers of lead and the research status of except lead at home and abroad[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2006, **22**(s1): 114~116
金 娜, 印万忠. 铅的危害及国内外除铅的研究现状[J]. *有色矿冶*, 2006, **22**(s1): 114~116
- Su Qingmei, Qin Wei. Advances in determination of lead in seawater[J]. *Marine Science*, 2009, **33**(6): 105~111
苏庆梅, 秦 伟. 海水中重金属铅的检测方法研究进展[J]. *海洋科学*, 2009, **33**(6): 105~111
- J. Kaiser, M. Galiova, K. Novotny. Mapping of lead, magnesium and copper accumulation in plant tissues by laser-induced breakdown spectroscopy and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**: 67~73
- Lin Zhaoxiang, Li Jie, Liu Linmei *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of soil element[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2009, **21**(6): 818~820
林兆祥, 李 捷, 刘林美 等. 利用激光诱导击穿光谱分析土壤成分[J]. *强激光与粒子束*, 2009, **21**(6): 818~820
- E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi *et al.*. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, **57**(7): 1115~1130
- Yu Liangying, Lu Jidong, Chen Wen *et al.*. Quantitative analysis of atmosphere by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *J. Applied Optics*, 2006, **27**(2): 147~151
余亮英, 陆继东, 陈 文 等. 用激光感生击穿光谱对大气进行定量分析[J]. *应用光学*, 2006, **27**(2): 147~151
- Zheng Xianfeng, Li Chunyan, Zhang Jin *et al.*. An experiment investigation on the influence of the perssure and kinds of the buffer gas on the LIBS signal[J]. *J. Atomic and Molecular Physics*, 2004, **21**(4): 285~288
郑贤峰, 李春燕, 张 瑾 等. 环境气体的压力和性质对 LIBS 信号影响的实验研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2004, **21**(4): 285~288
- Xiu Junshan, Hou Huaming, Zhong Shilei *et al.*. Quantitative determination of heavy metal element Pb in aqueous solutions

- by laser-induced breakdown spectroscopy using paper slice substrates[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(8): 234~239
- 修俊山, 侯华明, 钟石磊 等. 以滤纸为基质利用 LIBS 定量分析水溶液中铅元素[J]. 中国激光, 2011, **38**(8): 234~239
- 9 Shi Huan, Zhao Nanjing, Wang Chunlong *et al.*. Measurement of trace heavy metal zinc in water by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, **49**(1): 013003
- 石 焕, 赵南京, 王春龙 等. 应用激光诱导击穿光谱测量水体中痕量重金属锌[J]. 激光与光电子学进展, 2012, **49**(1): 013003
- 10 Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing *et al.*. Quantitative analysis of chrome in soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, **60**(4): 045206
- 鲁翠萍, 刘文清, 赵南京 等. 土壤重金属铬元素的激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. 物理学报, 2011, **60**(4): 045206
- 11 Chen Tianbing, Yao Mingyin, Liu Muhua *et al.*. Quantitative analysis of Ba and Sr in soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2012, **32**(6): 1658~1661
- 陈添兵, 姚明印, 刘木华 等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析土壤中 Ba 和 Sr[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, **32**(6): 1658~1661
- 12 Cui Zhifeng, Zhang Xianyi, Yao Guanxin *et al.*. An experimental investigation on the property of the laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *J. Atomic and Molecular Physics*, 2007, **24**(1): 25~30
- 崔执凤, 张先燚, 姚关心 等. 铅黄铜合金激光诱导击穿光谱特性的实验研究[J]. 原子与分子物理学报, 2007, **24**(1): 25~30
- 13 Dong Meirong, Lu Jidong, Li Jun *et al.*. Properties of laser-induced breakdown spectroscopy between liquid steel and solid steel [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(1): 0130002
- 董美容, 陆继东, 李 军 等. 液相和固相钢铁的激光诱导击穿光谱特性[J]. 光学学报, 2011, **31**(1): 0130002
- 14 Lu Weiye, Lu Jidong, Yao Shunchun *et al.*. Synchronization detection of nitrogen phosphorus potassium in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(10): 1008003
- 卢伟业, 陆继东, 姚顺春 等. 复合肥氮磷钾元素含量的激光诱导击穿光谱同步测量[J]. 中国激光, 2011, **38**(10): 1008003
- 15 Yao Shunchun, Lu Jidong, Xie Chengli *et al.*. Quantitative analysis of laser induced carbon plasma by intensity ratio calibration[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **20**(7): 1089~1092
- 姚顺春, 陆继东, 谢承利 等. 强度比定标法分析激光诱导击穿碳谱线[J]. 强激光与粒子束, 2008, **20**(7): 1089~1092
- 16 V. Lazic, R. Barbini, F. Colao *et al.*. Self-absorption model in quantitative laser-induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, **56**(6): 807~820