文章编号:1001-5078(2012)05-0495-04

· 激光应用技术 ·

# 基于激光诱导击穿光谱定量分析苹果中铬含量

张 旭,姚明印,刘木华,雷泽剑

(江西农业大学生物光电与应用重点实验室,江西 南昌 330045)

**摘 要:**基于激光诱导击穿光谱技术对苹果中铬进行定量分析。采用 1064 nm 的调 Q 纳秒级 Nd:YAG 激光器作为光源,用八通道光谱仪进行采集光谱。研究分析了光谱强度与延时时间 的关系,并确定 1.1 μs 为最佳延时时间。根据光谱定量分析基本公式,建立了苹果中 Cr 的定标曲线,线性相关系数 R 达到 0.985,反演后得到的测量含量和实际含量的平均相对误差为 10.15%。研究得出激光诱导击穿光谱技术用于检测苹果中铬含量的定标曲线。

关键词:激光诱导击穿光谱;苹果;铬含量;定标曲线

中图分类号:TN247 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2012.05.004

## Quantitative analysis of chromium in apples by laser-induced breakdown spectroscopy

ZHANG Xu, YAO Ming-yin, LIU Mu-hua, LEI Ze-jian

(Optics-Electronics Application of Biomaterials Lab, College of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: Quantitative analysis of chromium in apples by laser-induced breakdown spectroscopy is presented. A Q-switched Nd:YAG laser was used to be the laser source, and an eight-channel spectrometer was used to collect the spectrum. We analyzed the relationship between the spectral intensity and the delay time and it was found that the best delay time is about 1.1  $\mu$ s. According to the basic formula of spectral quantitative analysis, we established the calibration curve of chromium in apples, and the linear correlation coefficient is 0.985. The average relative error between the measurement content and the actual content is 10.15%. This study shows that the calibration curve of laser induced breakdown spectroscopy works well in detecting the chromium content in apples.

 $Key \ words: {\rm LIBS}; {\rm apples}; {\rm chromium\ content}; {\rm the\ calibration\ curve}$ 

## 1 引 言

随着我国经济的不断发展和人们生活水平的提高,人们对水果品质的要求不断提高,绿色产品已成为人们关注的焦点。但在工业的不断发展的同时,也带来了不少环境污染,部分水果是处于污染环境中种植,导致在水果中的重金属含量超出了国家规定的标准<sup>[1]</sup>。有关于铬及其化合物引起的环境污染报道不断增加,污染范围增大。铬元素在六价时对人体的危害相当大,主要来源于皮革制剂、橡胶、工业颜料等,六价铬可引起口腔粘膜增厚、反胃呕吐、剧烈腹痛、肝肿大等危害<sup>[2-3]</sup>。目前检测有毒重

金属的主要方法有火焰原子吸收光谱法,石墨炉原 子吸收光谱法,冷蒸汽原子吸收光谱法和电感耦合 等离子体发射光谱法等<sup>[4-6]</sup>,但上述的测量元素方 法都需要对样品进行复杂的前处理,不能实现快速、 实时、原位测量。

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术是近些年发展起来的实时,

收稿日期:2011-09-02

**基金项目:**国家自然科学基金(No. 30972052);新世纪优秀人才 支持计划(No. 090168)资助。

**作者简介:**张 旭(1987 - ),男,硕士,主要从事机械设计及光 学检测技术研究。E-mail:zx8475396@126.com

快速,非接触式,多元素同时检测技术,其基本原理 是当激光聚焦到样品上,被射表面部分温度上升到 一定的高度后,样品中的原子获得一定的能量,导致 原子之间相互分离,原子中的部分电子脱离原子核 的束缚,物质以正离子和电子的形式存在。由于 LIBS 技术无需对样品进行前处理,检测对象可以是 液体、固体或气体<sup>[7-9]</sup>,因此该技术被越来越广泛 地用在工农业生产过程和农产品安全检测领域。 运用 LIBS 技术可以直接分析苹果中 Cr 元素含量, 国内外则未见报道。基于此,该试验针对制备的 苹果样品进行 LIBS 分析,研究苹果中的铬含量, 为水果中重金属元素含量的 LIBS 检测提供基础性 的研究。

#### 2 试验样品和试验装置

## 2.1 样品制备

本次试验采用的苹果样品(山东红富士)来自 于江西农业大学农贸市场,样品形状和大小均匀。 为了减少其他元素对铬元素的影响,用去离子水反 复清洗样品表面。待样品自然风干后,沿着纵向对 半切开,每半个苹果作为一个检测样品。分别在样 品表面沿着中心位置滴加1 mL 浓度为 100 ppm, 200 ppm,500 ppm,1000 ppm,2000 ppm,4000 ppm 的重铬酸钾溶液,每个浓度系列的检测样品分别为 20 个。为保持样品的新鲜度,加入溶液后用保鲜膜 包裹,并放置保鲜柜中,经过 24 h 后将样品取出。

## 2.2 试验装置

试验装置示意图如图1所示,用调Q纳秒级 Nd:YAG 1064 nm 激光器作为光源,单脉冲最高能量 为200 mJ, 激光脉冲宽度为8 ns, 试验使用 DG535 数字脉冲延时器进行外部触发。光束经 45°反射镜 改变光路,再经焦距为100 mm的聚焦透镜聚焦到 样品表面产生等离子体,等离子体发光经透镜形成 的平行光,到达穿孔反射镜表面,使光路水平入射到 透镜,聚焦到光纤探头上,探头的位置是可调的,用 来准确地收集激光作用在苹果样品上所产生的等离 子体光谱。等离子体信号经光纤输入到光谱仪,利 用八通道光纤光谱仪对收集的 LIBS 光谱进行收集, 其中八通道光谱仪的八个波段分别是 200~317 nm, 315 ~ 417 nm, 415 ~ 499 nm, 497 ~ 565 nm, 563 ~ 673 nm, 671 ~ 750 nm, 748 ~ 931 nm, 929 ~ 1050 nm, 最小分辨率为0.07 nm。光谱信息通过数据线传输 到计算机中存储。为避免激光每次作用在苹果样品 的同一点而造成局部灼伤的现象,样品放置于可旋 转平台上,使每次激光击穿作用在样品不同的点上。



#### 3 实验结果与分析

#### 3.1 试验参数优化

对于6个浓度系列的共120个样品,每个样品 分别采集10副光谱,每副光谱都是激光扫描在样品 上100个点的综合结果。对激光诱导击穿光谱的影 响因素有很多,例如激光能量、延时时间、信背比 (信号强度与背景强度之比)等都会影响光谱的质 量。为了探讨延时时间对光谱质量的影响,激光能 量固定在120 mJ,在不同的延时时间下,对浓度为 4000 ppm 的样品进行实验,如图2 所示。对 Cr I 425.43 nm 特征波长处的光谱信息进行洛伦兹拟 合,得出信背比与延时时间的关系如图3 所示。



从图 2 可以看出,随着延时时间的减小,光谱漂 移增强,即背景强度增大,光谱从图中可以初步得出 1.3 μs 和 1.4 μs 时的光谱虽然背景强度较小,同时 特征波长的光谱强度也较小。在延时时间为 1 μs, 1.1 μs,1.2 μs 中 1.1 μs 的特征波长光谱强度最 大,并且两边成较小趋势。最后综合考虑信背比和 特征波长光谱强度,选 1.1 μs 为最终延时时间,进 行定量研究。

3.2 定标曲线

如图 2 所示有 3 个明显的波峰,都是 Cr 元素的特征波长。其中光谱强度最强的 425.459 nm 以 NIST 数据库对照特征谱线进行定量分析。根据由赛伯(Schiebe G)和罗马金(Lomakin)先后独立提出的光谱定量分析的基本公式(赛伯 - 罗马金公式):

 $I = aC^b$ 

式中,a为比例系数;b为自吸系数;I为谱线强度。 在一定的实验室条件下,谱线强度可表示为:

 $\lg I = \lg a + b \lg C$ 

经过取对数后,可以从上式得出,谱线强度的对数 lg*l* 与元素浓度的对数 lg*l* 成以 b 为斜率,lga 为截距的线性关系。

将实验的6个样品的数据去对数后得到图4中的线性拟合直线,通过这条定标直线可以根据光谱 谱线强度来计算出 Cr 元素在苹果中的含量。定标 直线的线性相关系数 R 为 0.985,斜率为 0.202,截 距为 2.015。



据反演得出相应的元素含量,如表1所示。

表1 根据定标曲线反演出 Cr 的含量值与 实际含量的相对误差

Tab. 1 relative deviation of the content of Cr according to the calibration curve and actual density

实际含量/ppm	测量含量/ppm	相对误差/%
100	115.13	15.13
200	209.14	4.57
500	446.43	10.71
1000	849.59	15.04
2000	1893.98	5.3
4000	5097.72	27.44

从表1中可以看出,4000 ppm 样品的相对误差 明显高于其他的样品,出现这样的情况与配置样品 时的均匀度有关,溶液没有均匀的分布的苹果表面, 样品是放置在旋转平台上的,所以受激光作用的点 不断改变,除去这个因样品配置导致的影响,定量分 析的平均相对误差为10.15%。

## 4 结 论

本文在研究苹果等离子体光谱强度与不同延时 时间下的变化,结果显示延时时间对光谱强度影响 很大,并最终选择 1.1 μs 作为最佳延时时间。利用 425.459 nm 的 Cr 的特征谱线对 Cr 在苹果中含量进 行了定量分析,得出线性相关系数 R 达到 0.985,斜 率为 0.202,截距为 2.015 的定标曲线。

## 参考文献:

 Li Na, Dong Wenbin, Hu Xianli, et al. Evaluation of hgeavy metal contamination of high-quality apples in shanxi[J]. Food Science, 2010, 31(6):193 - 195. (in Chinese)

李娜,董文宾,胡献丽,等.陕西优质苹果重金属含量 评价[J].食品科学,2010,31(6):193-195.

- [2] Liang Qifeng. Chromium and human health[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2006, (2). (in Chinese)
   梁奇峰. 铬与人体健康[J]. 广东微量元素科学, 2006, (2).
- [3] Lauren Bartlett, P Aarne Vesilind. Expediency and hyuman health: the regulation of environmental chromium
   [J]. Science and Engineering Ethics, 1998, 4:191 201.
- [4] Ju Fulong, Li Junwei, Li Chunjuan. Determination of lead, arsenic, cadmium, chrome, copper, tin in vegetable by ICP-OES[J]. Liaoning Agricultural Sciences, 2010, (2): 29-31. (in Chinese)

鞠福龙,李俊伟,李春娟. ICP-OES 法同时测定果蔬中 铅、砷、镉、铬、铜、锡含量[J]. 辽宁农业科学,2010,

(2):29-31.

[5] Chen Hanzhen, Li Wenfu, Yao Xin, et al. Determination of 10 metal elements in taro by FAAS[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28 (2):685 - 688. (in Chinese)

陈涵贞,李文福,姚辛,等.火焰原子吸收光谱法测定 芋头中10种金属元素[J].光谱实验室,2011,28(2): 685-688.

- [6] N N Meeravali, J Arunachalam. Graphite furnace atomic absorption spectrometric (GFAAS) determination of Cu, Cd, Cr, Mn, Ni and Pb in tellurium metal using precipitation and ionexchange procedures [J]. Fresenius J Anal Chem, 1997, 358:484-488.
- [7] Sun Lanxiang, Yu Haibin, Xin Yong, et al. Quantitative analysis of Mn and Si of alloy stseels by laser-induced

breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2010,30(12):3186-3190.(in Chinese) 孙兰香,于海斌,辛勇,等.采用激光诱导击穿光谱技 术测定合金钢中锰和硅的含量[J].光谱学与光谱分 析,2010,30(12):3186-3190.

- [8] Wu Jianglai, Fu Yuanxia, Li Ying, et al. Detection of metal Ions in water solution by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, September, 2008, 28(9):1979 1982. (in Chinese)
  吴江来,傅院霞,李颖,等.水溶液中金属元素的激光
  诱导击穿光谱的检测分析[J].光谱学与光谱分析, 2008, 28(9):1979 1982.
- [9] Nilesh K Rai, A K Rai. LIBS-An efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150:835 - 838.