

应用激光诱导击穿光谱 定量分析脐橙中的金属元素

李秋连, 姚明印, 胡淑芬*, 刘木华, 雷泽剑

(江西农业大学 生物光电技术及应用重点实验室, 江西 南昌 330045)

摘要: 为了探讨水果中金属元素的实时快速检测方法, 运用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对烘干的脐橙橙皮和橙肉中的金属元素 Cu、Ni、Ti、Sr、Ba、Cr 进行定量分析。采用 1 064 nm 的 Nd:YAG 调 Q 脉冲激光发生器, 在同等条件下烧灼脐橙橙皮和橙肉, 利用八通道光纤光谱仪对特定波长范围的光谱波段进行鉴别分析, 比较烘干橙皮和橙肉中 Cu、Ni、Ti、Sr、Ba、Cr 金属元素特征谱线的相对强度值。结果表明, 橙肉中的 Ti 元素含量明显高于橙皮中, 橙肉中的 Ba 元素含量稍高于橙皮中, 而橙皮中的 Sr、Cu、Ni 和 Cr 元素含量均高于橙肉中。结果还表明运用 LIBS 技术可以快速实时检测水果样品中的金属元素含量。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 橙皮; 橙肉; 金属元素

中图分类号: O433.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-2286(2011)04-0830-05

Quantitative Analysis of Metal Elements in Navel Orange by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

LI Qiu-lian, YAO Ming-yin, HU Shu-fen*, LIU Mu-hua, LEI Ze-jian

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

Abstract: Rapid detection of metal elements in fruits is an important factor in evaluating the effect of pollution on agriculture. Quantitative analysis of metals Cu, Ni, Ti, Sr, Ba, Cr in drying orange peel and orange flesh by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was applied. The orange peel and orange flesh were ablated by a 1 064 nm Nd:YAG pulsed laser at the same conditions. The spectra were identified by a multi-channel fiber spectrometer. The relative intensities of Cu, Ni, Ti, Sr, Ba, Cr were compared and analyzed by statistical methods. The results showed a higher relative content of Ti and a little higher relative content of Ba in orange flesh than in orange peel. And the relative content of the four metals Sr, Cu, Ni and Cr, were higher in orange peel. The experimental results also showed that LIBS technique is a rapid and effective means for detecting the contents of metals in fruits.

Key words: LIBS; orange peel; orange flesh; metal elements

随着科学技术的发展, 近年来越来越多的化肥和环境污染物质作用于农业耕作中, 因此导致了一些有害金属元素进入水果等农产品中。这些有害金属元素随食物进入人体内, 会转变成具有高毒性的化合

收稿日期: 2011-04-13 修回日期: 2011-06-13

基金项目: 国家自然科学基金(30972052)、教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-09-0168)和江西省自然科学基金(2009BSB08901)项目资助

作者简介: 李秋连(1984—), 女, 硕士生, 主要从事水果光学无损检测研究, E-mail: liqiulian620@163.com; * 通讯作者: 胡淑芬, 副教授, 硕士, E-mail: sfhu1223@126.com。

物,而且多数金属具有蓄积性,半衰期较长,能产生急性和慢性毒性反应,还有可能产生致畸、致癌和致突变等作用最终影响人类健康、生存和发展。

目前人们对金属元素的检测方法主要是依赖在实验室进行的化学分析方法和光谱分析方法,比较常见的检测农产品中金属元素含量的方法包括 X 射线荧光分析(X-ray)法、原子吸收光谱(AAS)法和电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法等^[1]。其中 X-ray 分析方法可以实现快速检测,但其灵敏度较低;AAS 和 ICP-AES 技术以其灵敏、准确、多元素同时测定和低水平干扰等特点使其在痕量分析中保持自己的特色,但是设备昂贵,需要对测量对象进行采样和溶解,操作复杂费时。

激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术^[2]是利用激光束聚焦入射样品表面产生等离子体,对等离子体发射光谱进行分析,从而获取物质成分和浓度的在线分析技术。该技术由于具有以下优点:分析速度快,样品需求量少,对样品的形状、尺寸及物理性质要求均不严格,基本不需要对样品进行复杂的预处理,能够快速、同时对多种元素进行分析。目前,LIBS 技术被广泛应用于环境污染检测、工业产品检测和农产品微量元素分析等领域。

近年来,国内外在利用 LIBS 技术分析污水溶液中的有害金属元素^[3-6]、土壤金属污染检测^[7-9]等方面做了深入的研究,检测出了样品中的微量重金属元素,并确定了元素的谱线。对不同样品微量元素进行分析^[10-13],得出不同样品中同种元素含量的差异等,以此验证 LIBS 技术是一种可行的分析方法。对于 LIBS 技术应用于农产品的检测,张大成等^[14-15]比较了土豆、百合以及真空冻干处理的草莓、猕猴桃和苹果样品中金属元素含量的差异,Lilian Cristina Trevizan 等^[16-17]检测了植物材料中的宏量元素和微量元素。本试验对烘干的橙皮和橙肉进行 LIBS 分析,应用统计学方法分析光谱数据,比较橙皮和橙肉中 Cu、Ni、Ti、Sr、Ba、Cr 6 种金属元素含量。

1 试验装置与样品制备

试验装置示意图如图 1 所示,仪器主要有:

北京 Beamtech 光电技术有限公司生产的 Nimma-200 型调 Q 三波长(1 064 nm、532 nm、355 nm)脉冲激光器,对应的单脉冲最高能量分别为 200、100、30 mJ。荷兰 Avantes 公司生产的快触发型八通道光纤光谱仪 AvaSpec-2048FT-8RM,分别覆盖 200~317 nm、315~417 nm、415~499 nm、497~565 nm、563~673 nm、671~750 nm、748~931 nm、929~1 050 nm 光谱波段,光谱分辨率分别达到 0.09、0.07、0.06、0.08、0.08、0.12、0.13、0.11 nm;内部集成 2 048 像素的 CCD 探测器,CCD 内置数字脉冲延时发生器并具有门控功能,通过接入控制激光器输出的同步触发脉冲信号,可在接受外触发信号之后延迟 1.28 μs 就开始进行光谱采集。

实验中采用激光器为 Nd:YAG 脉冲激光器,产生频率为 10 Hz、脉冲宽度为 8 ns、波长为 1 064 nm、单脉冲最大输出能量为 200 mJ 的激光束。激光束经 45°反射镜改变光路,再经焦距为 200 mm 的聚焦透镜会聚于样品表面。样品固定在小功率电动二维移动平台上并随其一起在水平面

内缓慢运动,以使激光作用在样品表面的不同位置上,避免了局部出现烧蚀严重的部位,同时测量样品的不同区域,可以多次平均,在一定程度上减少由于样品成分不均匀所造成的点测量的缺陷。激光与样品作用后产生等离子体,其发射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进行处理分析。

分析样品来自江西省信丰县脐橙种植基地,由于脐橙样品表面的凹凸不平,使得 LIBS 方法用于检测脐橙表皮元素存在较大的测量误差,重复性不好。本实验选取脐橙 20 个,每个脐橙的表皮和果肉分别进行烘干,果皮和果肉分别制成直径为 30 mm、厚度为 15 mm 的饼状样品各 60 个。

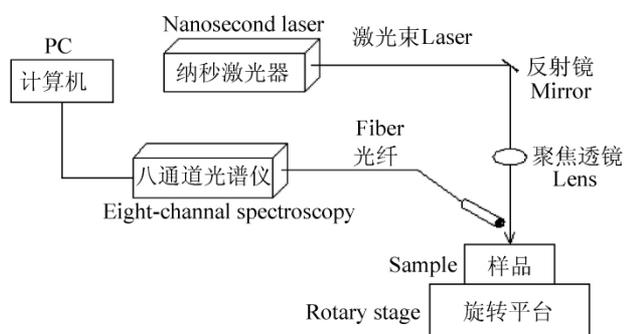


图 1 LIBS 检测试验装置示意

Fig. 1 Schematic presentation of LIBS experimental setup

试验时,调整光纤探头与样品之间的最佳距离,调节脉冲激光能量大小为 150 mJ,设置光谱采集的积分时间为 2 ms、延迟时间为 1.28 μs,采集样品中金属元素的最佳谱线位置与强度信息,其中,谱线位置决定检测元素的种类,谱线强度决定检测元素的浓度(含量)。每个样品采集 10 幅光谱,其中每幅光谱都是激光打在样品上 100 个点位置处的综合作用结果。

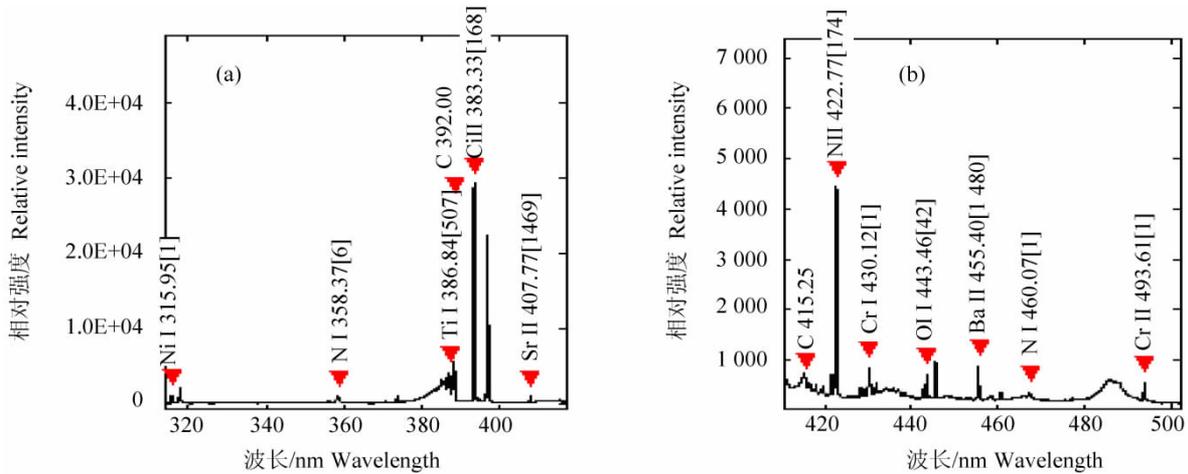


图2 橙皮中金属元素 Cu、Ni、Ti、Sr、Ba、Cr 的 LIBS 光谱
Fig. 2 LIBS spectrum of Cu、Ni、Ti、Sr、Ba、Cr in orange peel

2 结果和讨论

参照美国 NITS 原子光谱数据库,并查阅相关文献仔细鉴别分析,得到样品中 Cu II、Ni I、Ti I、Sr II、Ba II、Cr I 的特征波长分别为 393.32、315.952、386.84、407.77、455.40、430.11 nm,如图 2 所示。其中 Cu II、Ni I、Ti I、Sr II 特征波段分布在 315~417 nm 波段中,如图 2(a),Ba II、Cr I 特征波段分布在 415~499 nm 波段中,如图 2(b)。因为 C 是农产品等有机样品中最基本的元素,在样品中的含量占绝对优势,因此选取 C 为参考元素。本试验在 315~417 nm 波段选取 C 的参考谱线为 392.06 nm,在 415~499 nm 波段选取 C 的参考谱线为 415.25 nm,比较橙皮和橙肉中 Cu、Ni、Ti、Sr、Ba、Cr 在特征波长下的相对强度。

对于每个检测样品,分别采集 $N(N=10)$ 个等离子体激光光谱,每幅光谱均是 $M(M=100)$ 次激光脉冲作用在样品表面不同点上的平均结果。数据处理时,以 I_{ij}^k 来表示每幅光谱的强度,其中 k 表示不同的样品, i 表示具体的元素, j 表示第几幅光谱($j=1 \cdots N$)。则 N 幅光谱的平均强度可表示为:

$$\bar{I}_i^k = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I_{ij}^k \tag{1}$$

以此平均强度 \bar{I}_i^k 作为样品中被测元素的 LIBS 检测值。

表 1 6 种金属元素相对强度比及其 RSD

Tab. 1 Relative intensity ratio and RSD of six metal elements

元素种类 Element	特征波长/nm Wavelength	与碳元素的相对强度比 Relative intensity ratio with C		与碳元素相对强度比的 RSD/% RSD of relative intensity ratio with C	
		橙皮 Orange peel	橙肉 Orange flesh	橙皮 Orange peel	橙肉 Orange flesh
Cu II	393.32	7.24	5.81	5.78	15.75
Ni I	315.95	2.78	1.52	12.27	27.42
Ti I	386.84	3.06	14.31	8.12	34.39
Ba II	455.40	0.95	0.98	24.06	30.23
Cr I	430.11	1.16	0.95	17.02	23.25

分别对光谱进行洛伦兹拟合、扣除背景和平滑处理,取经过处理后的光谱强度值作为计算值,得到橙皮与橙肉中 Cu、Ni、Ti、Sr、Ba、Cr 6 种金属元素与 C 元素的相对强度比及其相对标准偏差(RSD),如表 1,其中 RSD 的大小反映试验结果的稳定性,其值越小,试验结果越稳定。图 3 是对所有样品橙皮与橙肉中金属元素取平均后的相对强度对比,由于元素的 LIBS 强度和其浓度成比例关系,即 LIBS 相对强度越高,含量越多。

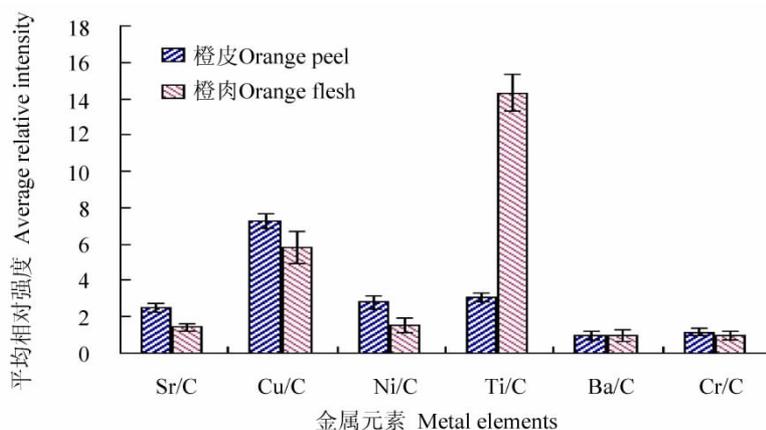


图 3 橙皮与橙肉中金属元素含量对比

Fig. 3 Comparison the content of metals in orange peel and flesh

从图 3 可以看出橙肉中的 Ti 元素含量明显高于橙皮中,橙肉中的 Ba 元素含量稍高于橙皮中,而橙皮中的 Sr、Cu、Ni 和 Cr 元素含量均高于橙肉中。橙皮的 RSD 为 5% ~ 25%,大部分在 10% 左右,而橙肉中金属元素的 RSD 值为 13% ~ 35%,大部分在 20% 附近,说明橙皮的金属元素统计性较好。对比这 2 种样品的统计结果还可以发现,特别是橙皮中的 Cu II 的相对标准偏差(RSD)达到了 5.78%,橙皮中的 Ti I 和 Sr II 的 RSD 分别为 8.12% 和 8.62%,都具有较好的精确度。但是 Ti I 在橙肉中的 RSD 为 34.39%,而且橙肉中的 RSD 都比橙皮中的 RSD 要高,说明橙肉中的元素统计性较差。因此,进一步研究需要改变激光试验条件,寻找最佳的激光焦点及延迟时间等工作参数,还要对样品进行精细的划分,提高 LIBS 技术在样品金属元素检测方面的稳定性、精度和准确度。

3 结论

本文应用激光诱导击穿光谱对烘干脐橙的橙皮与橙肉进行光谱分析,鉴别出了金属元素 Cu、Ni、Ti、Sr、Ba、Cr。并运用统计学方法分析比较 6 种金属元素特征谱线的相对强度值,得到橙肉中的 Ti 元素含量明显高于橙皮中,橙肉中的 Ba 元素含量稍高于橙皮中,而橙皮中的 Sr、Cu、Ni 和 Cr 元素含量均高于橙肉中。实验数据表明 RSD 值比较低,特别是橙皮中的 RSD 为 5.78%,具有较好的精确度。但橙皮中的 RSD 较高,因此,进一步的研究需要对样品进行精细划分,同时对其他主要的重金属污染元素 Cd、Hg、Pb 等进行试验分析,探索最佳的激光试验条件,寻找最佳的激光焦点及延迟时间等工作参数;提高 LIBS 技术在样品金属元素检测方面的精度和准确度。

参考文献:

- [1] Yao Yan, Chen Yongting, Wang Chunlin, et al. Determination of thallium and other heavy metals in rice by ICP-MS and assessment on rice safety by thallium contamination[J]. Food science 2008, 29(7): 386-388.
- [2] Pandhija Shiwani, Rai A K. Laser-induced breakdown spectroscopy: a versatile tool for monitoring traces in materials[J]. PRAMANA - Journal of Physics, 2008, 70(3): 553-563.
- [3] Hussain T, Gondal M A. Detection of toxic metals in waste water from dairy products plant using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2008, 80: 561-565.
- [4] Sarkar Arnab, Aggarwal Suresh K, Sasibhusan K. Determination of sub-ppm levels of boron in ground water samples by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Microchim Acta, 2010, 168(12): 65-69.
- [5] Rai Nilesh K, Rai A K. LIBS—An efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 835-838.
- [6] 林兆祥, 常亮, 李捷, 等. 应用激光诱导击穿光谱检测污水溶液中的砷[J]. 光谱学与光谱分析 2009, 29(6): 1675-1677.
- [7] Pandhija Shiwani, Rai A K. Screening of brick-kiln area soil for determination of heavy metal Pb using LIBS[J]. Environ Monit Assess, 2009, 148: 437-447.

- [8]李勇,陆继东,林兆祥,等.应用激光诱导击穿光谱检测土壤中的铅[J].应用光学,2008,29(5):789-792.
- [9]于乐,赵华风,马晓红,等.激光诱导击穿光谱土壤重金属污染检测方法研究[J].激光杂志,2008,29(5):64-65.
- [10]Kaiser J, Galiová M, Novotny K. 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, 2009, 64: 67-73.
- [11]Galiová M, Kaiser J, Novotny N, et al. Investigation of heavy-metal accumulation in selected plant samples using laser-induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Appl Phys A, 2008, 93: 917-922.
- [12]Noll R, Bette H, Brysch A, et al. Laser-induced breakdown spectrometry applications for production control and quality assurance in the steel industry[J]. Spectrochim Acta B, 2001, 56(6): 637-649.
- [13]Salle B, Lacour J L, Mauchien P, et al. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere[J]. Spectrochim Acta B, 2006, 61(3): 301-313.
- [14]张大成,马新文,朱小龙,等.用激光诱导击穿光谱技术比较百合和土豆中的微量元素[J].光谱学与光谱分析,2009,29(5):1189-1192.
- [15]张大成,马新文.激光诱导击穿光谱应用于三种水果样品微量元素的分析[J].物理学报,2008,57(10):6348-6353.
- [16]Lilian Cristina Trevizan, Dário Santos Jr, Ricardo Elgul Samad, et al. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of macronutrients in plant materials[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2008, 63: 1151-1158.
- [17]Lilian Cristina Trevizan, Dário Santos Jr, Ricardo Elgul Samad, et al. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2009, 64: 369-377.

(上接第811页)

- [6]阎逊初,施兰卿,范淑琴.放线菌的分类与鉴定[M].1版.北京:科学出版社,1992.
- [7]George M Garrity, Matthew Winters, Denise B Searles. Taxonomic outline of the prokaryotic genera Bergey's manual of systematic bacteriology[M]. 2nd ed. New York: Springer-verlag, 2001: 22.
- [8]Gordon R E, Barnett D A, Handerman J E, et al. Nocardia coeliaca, nocardia autotrophica, and the nocardia strain[J]. Int J Syst Bacteriol, 1974, 24: 54-63.
- [9]Fox G E, Pechmom K R, Woese C R. Comparative cataloging of 16S ribosomal RNA sequencing in bacterial systematics[J]. Methods Microbiol, 1987, 19: 406-445.
- [10]姜怡,李文均,崔晓龙,等.链霉菌属一新种的多相分类[J].云南大学学报,2004,26(2):179.
- [11]刘丽华.26株具有细胞毒活性的海洋放线菌的分类鉴定研究[D].海南:华南热带农业大学,2006.
- [12]闫莉萍,洪葵,胡申才,等.海南近海30株抗B16细胞活性放线菌的16S rDNA多样性分析[J].微生物学报,2005,45(2):185-190.
- [13]Cinzia Corinaldesi, Roberto Danovaro, Antonio Dell'Anno. Simultaneous recovery of extracellular and intracellular DNA suitable for molecular studies from marine sediments[J]. Appl Environ Microbiol, 2005, 71: 46-50.
- [14]Stackebrandt E, Liesack W. Nucleic acids and classification//Goodfellow M, O'Donnel A. Handbook of new bacterial systematics[M]. London: Academic Press Ltd, 1993.
- [15]张灵霞,庄辉.16S-23S rDNA间隔区序列PCR和RFLP分析对分枝杆菌复合菌群鉴定的研究[J].中华微生物学和免疫学杂志,2000,20(4):312-315.