

海带中铬含量的激光诱导 击穿光谱研究分析

张旭 姚明印 刘木华* 林永增

(江西农业大学 生物光电重点实验室 江西 南昌 330045)

摘要: 以基于激光诱导击穿光谱技术对海带中铬元素进行快速定量检测为目的。采用 1 064 nm 的调 Q 纳秒级 Nd: YAG 激光器作为光源,用高精度光谱仪进行采集光谱。研究分析 Cr 元素激光诱导击穿光谱强度的时间演化特性,实验表明最佳延时时间为 1.2 μs 。对含有不同的浓度 Cr 元素的海带样品进行测量,建立样品中 Cr 元素浓度与其激光诱导击穿光谱强度间的定标曲线,线性相关系数达到 0.990 29,检测限为 54.62 $\mu\text{g/g}$ 。研究表明:激光诱导击穿光谱技术能够用于检测海带中铬元素含量,并具有实时快速无损的测量能力。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 海带; 铬含量; 定标曲线

中图分类号: TN247 文献标志码: A 文章编号: 1000-2286(2012)01-0187-04

Quantitative Analysis of Chromium in Kelp by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

ZHANG Xu, YAO Ming-yin, LIU Mu-hua*, LIN Yong-zeng

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

Abstract: A quantitative analysis of chrome content in kelp was conducted by means of the technology of laser-induced breakdown spectroscopy. Using the 1 064 nm the Q ns Nd: YAG laser as the light source, and high precision spectrometer was used to collect spectrum. The characteristics of time evolution Cr element-laser-induced breakdown spectral intensity were analyzed. The result showed that the best delay time was 1.2 μs . Kelp samples containing different concentrations of Cr were measured and the calibration curve between the concentration of Cr in the samples and the spectrum tensity was established; its linear correlation coefficient was 0.990 29, the detection limit for Cr element was 54.62 $\mu\text{g/g}$. This study proves that laser induced breakdown spectrum technology can be used to test the chromium content in kelp, and is able to do real-time, rapid and non-destructive measurement.

Key words: LIBS; kelp; chromium content; quantitative analysis; calibration curve

随着工业的不断发展,未经处理的大量重金属污染物排放至河流并流入海洋,对海洋造成了严重污染。从而影响海产品的质量,进而影响整个生物链。因此加强海带中重金属监测与检测对海带食品安全具有非常重要的意义。铬元素在六价时对人体的危害相当大,研究表明六价铬能引起肾炎、神经炎、贫血等疾病,长期摄入会导致肺癌、腺癌,中毒严重则会致人死亡^[1-2]。检测最常用的方法有电感耦合

收稿日期:2011-10-10 修回日期:2011-11-29

基金项目:国家自然科学基金(30972052)和新世纪优秀人才支持计划(090168)

作者简介:张旭(1987—)男,硕士生,主要从事农产品无损检测技术研究,E-mail:zx8475396@126.com;* 通讯作者:刘木华,教授,博士,E-mail:suikelmh@sohu.com。

等离子体发射光谱法^[3]、原子吸收光谱法^[4]、火花源质谱法等,这些方法虽然精度较高,但是样品处理过程和操作复杂且耗时长,无法实现现场检测。

激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术是近些年发展起来的一种能够快速、实时、非接触式、多元素同时检测技术^[5-7],由于 LIBS 技术无需对样品进行前处理,具有简单快捷特点,检测对象可以是液体^[8-9]、固体^[10-11]或气体^[12]。激光诱导击穿光谱基本测量原理是一束高能激光聚焦到样品表面上,产生等离子体,基于离子光谱的波长与特定元素一一对应,并且光谱信号强度与相对应元素含量具有一定的量化关系^[13-14]。

国内外也有一些关于海带中重金属检测的报道,姜桥等^[15]采用氢化物发生原子荧光法检测海带中铅含量,并建立了定标曲线。李静等^[16]运用微波消解-Nifion 修饰电极溶出伏安法检测海带中重金属,得出铅在 6.0~16.0 μg/L 范围内呈线性关系。但是以上检测方法对样品前处理复杂繁琐,无法满足实时现场快速检测的需求。由于未见运用 LIBS 直接检测海带中 Cr 含量的有关报道,因此,该实验针对制备的海带样品进行 LIBS 分析,研究海带中铬含量,为海产品及蔬菜中重金属元素含量的 LIBS 检测提供基础性的研究。

1 实验样品和实验装置

1.1 样品制备

实验样品来自于江西农业大学农贸市场的干海带。用去离子水将干海带进行反复清洗,用滤纸吸取样品表面部分水分,剪下 8 份厚度均匀的海带样品,置于空气中自然风干,每隔 2 h 用电子天平进行称量,直到每份海带的质量基本不发生改变。用电子天平从以上 8 份海带中各称取 1 份样品,使每份质量相等(精确到 mg),并置于浓度为 100, 300, 500, 800, 1 000, 1 500, 2 000, 3 000 μg/g 的 8 个重铬酸钾溶液中,浸泡 6 h 后取出,用去离子水冲洗海带样品表面,用滤纸吸取样品表面部分水分。由于海带中吸收了大量水分,对于 LIBS 检测重金属的影响较大,所以将样品置于设置温度为 60 ℃ 的烘箱中 4 h,取出称量每份样品的质量,再置于烘箱中,之后每隔 1 h 对样品进行 1 次称量,直到样品的质量基本不发生改变。

1.2 实验装置

LIBS 实验装置系统(图 1)主要有以下部分组成:调 Q 纳秒级 Nd:YAG 1064 nm 激光器(BeamTech, Nimma-200, China)相关参数为:激光脉冲宽度为 8 ns,单脉冲最高能量为 200 mJ,发散角≤1mrad,光束直径 6 mm;

DG535 数字脉冲信号发生器;高精度光谱仪(Avantes B. V. AvaSpec-2048F T-8RM, France, 光谱范围 200~1 050 nm),其 8 个波段分别是 200~317, 315~417, 415~499, 497~565, 563~673, 671~750, 748~931, 929~1 050 nm,最小分辨率为 0.07 nm;增强型电荷耦合器件(ICCD,累加次数 20 次,曝光时间 0.05 s,增益 200,门宽 2.0 μs);直径为 30 mm,焦距为 100 mm 的 2 块平凸透镜;旋转位移台,用于放置样品,带动样品转动,防止样品被局部灼伤。

整个实验光路过程是脉冲激光通过 45°反射镜改变方向,再由平凸透镜聚焦到样品表面产生等离子体,发射出来的光子经平凸透镜形成平行光,带孔反射镜使光路水平入射到平凸透镜,聚焦到光纤探头上,调整探头位置来准确收集不同波长的光,信号经光纤传输到光谱仪,再由计算机及相关软件进行分析处理。

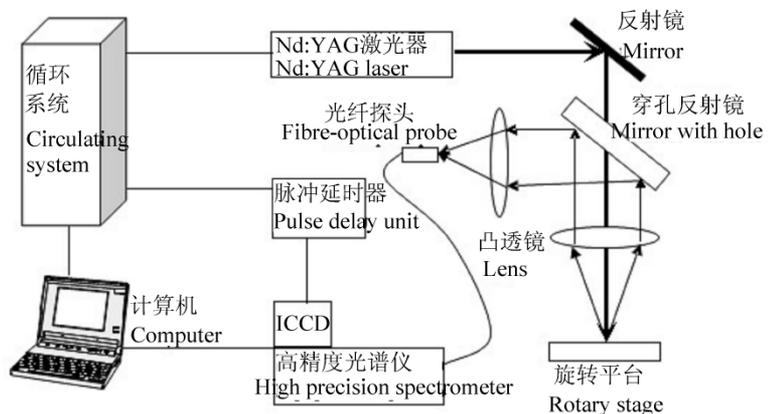


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of experimental setup

2 实验结果与分析

2.1 光谱信号的时间演化特性

影响激光诱导击穿光谱的因素有很多,如延时时间、激光能量、信背比、样品特征等都会对光谱的质量产生影响。在本次实验中激光能量选择 120 mJ。为研究在不同延时时间下激光诱导击穿光谱的质量,对浓度为 100 μg/g 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(图 3)。

图 2 显示延时时间为 0.8 ~ 1.3 μs (共 6 个不同延时时间),波长为 424 ~ 427 nm 的光谱强度。图 3 显示各延时时间所对应的信背比。经分析后得出,延时时间 0.8 ~ 1.3 μs 内,背景光谱随着延时时间的增长而减弱。当延时时间在 1.2 μs 时,光谱信号强度高于 1.1 μs 和 1.3 μs 处的强度,而背景光谱强度反而较低。综合分析后,选择 1.2 μs 作为本次实验的延时时间。

2.2 定标曲线

本次实验以 Cr I 425.43 nm 为研究对象,利用上面最佳实验条件探测分析样品的激光诱导击穿光谱信号。以元素含量为横坐标,相应谱线强度为纵坐标,建立海带中 Cr 的定标曲线。如图 4 是实验的 5 个样品数据的线性拟合直线。通过这条定标直线可以根据光谱谱线强度计算出海带中 Cr 元素的含量。定标直线为 $y = 1.776 4x + 49.162 79$ 线性相关系数 R^2 为 0.990 29,斜率为 1.776 4,截距为 49.162 79。根据检测限计算公式:

$$L = \frac{3S_b}{S} \quad (1)$$

其中 S_b 为背景信号标准偏差, S 为光谱强度对浓度的变化率(即定标直线斜率), $S = 1.776 4$ 。运用 425.43 nm 特征谱线附近的 423.438 ~ 427.464 nm 的背景信号强度,计算得到标准偏差 $S_b = 32.34$ 。从而可以得出检测限 L 为 54.62 μg/g。

2.3 反演分析

为检验实验得出的定标曲线的精确度,将 800, 1 500, 3 000 μg/g 这 3 个不同的样品根据定标曲线进行反演(表 1)。表 1 显示反演得出的测量含量与实际含量的相对误差保持在 10% 左右。

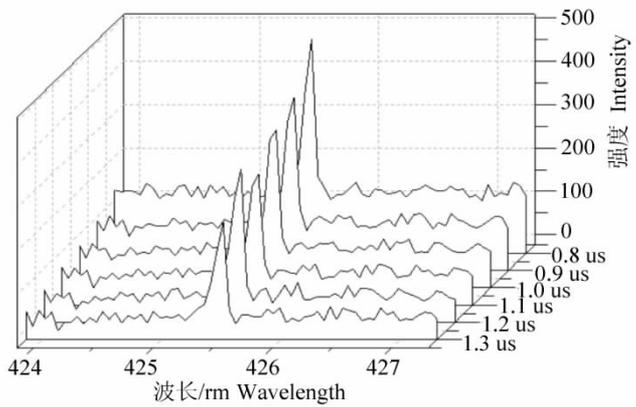


图 2 同一样品在波长 424 ~ 427 nm 不同延时时间下 Cr 的谱线
Fig. 2 The spectrum line of Cr about the same sample in 424 ~ 427 nm and in different delay time

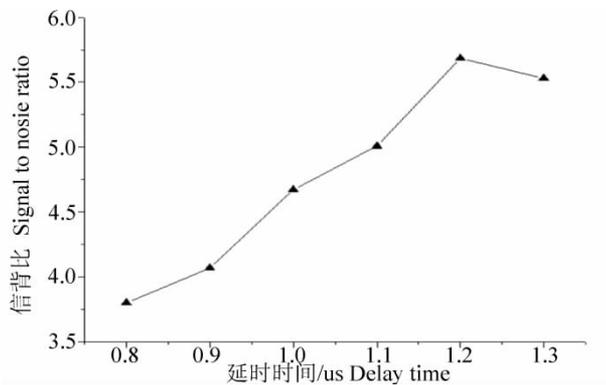


图 3 延时时间与信噪比的关系曲线
Fig. 3 The line of SNR versus delay time

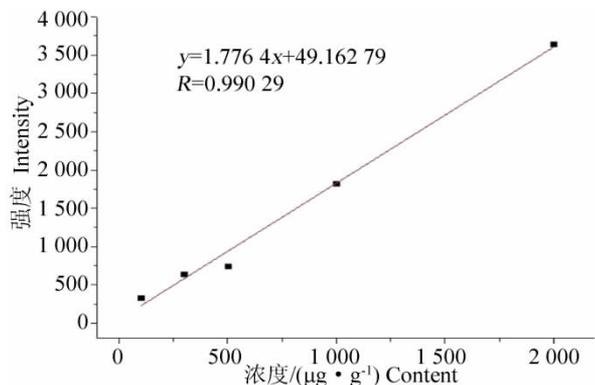


图 4 谱线强度和元素浓度的线性拟合直线
Fig. 4 Calibration curve for line intensity and element content

表1 根据定标曲线反演出 Cr 的测量含量及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/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) Actual density	反演测量含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) Testing content	相对误差/% Relative deviation
800	880.51	10.06
1 500	1 305.16	12.99
3 000	2 616.64	12.78

3 结 论

本文利用 Cr 在 425.43 nm 特征谱线, 研究海带中 Cr 元素的激光诱导击穿光谱时间演化特性, 以及 Cr 痕量分析检测限。结果表明, 延时时间对 LIBS 特征光谱强度和信背比有很大影响, 最终选择 1.2 μs 作为最佳延时时间。在最佳实验条件下, 对样品进行 Cr 含量定量分析, 研究得出最低检测限为 54.62 $\mu\text{g/g}$ 。

参考文献:

[1]梁奇峰. 铬与人体健康[J]. 广东微量元素科学, 2006, 13(2): 67-69.

[2]Hung Minglung, Wu Shengyao, Chen Yenchuan, et al. The health risk assessment of Pb and Cr leached from fly ash monolith landfill[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(1): 316-323.

[3]George A, Efrosini Sahanidou Zachariadis. Analytical performance of a fast multi-element method for titanium and trace elements determination in cosmetics and pharmaceuticals by ICP-AES[J]. Central European Journal of Chemistry, 2011, 9(2): 213-217.

[4]李铭芳, 卢志红, 黄喜根. 原子吸收光谱法测定水稻植株中不同部位铬的形态[J]. 江西农业大学学报, 2006, 28(5): 797-799.

[5]Frank C, De Lucia, Jennifer L. Rapid analysis of energetic and geo-materials using LIBS[J]. Materials today, 2011, 14(6): 274-281.

[6]汪家升, 乔东坡, 陆运章, 等. 强度归一化法定量分析岩石激光诱导击穿光谱[J]. 中国激光, 2010, 37(1): 225-230.

[7]李秋连, 姚明印, 胡淑芬, 等. 应用激光诱导击穿光谱定量分析脐橙中的金属元素[J]. 江西农业大学学报, 2011, 33(4): 830-834.

[8]K Rai Nilesh, K Rai A. LIBS: An efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 835-838.

[9]Grigory Toker, Valery Bulatov, Tatiana Kovalchuk, et al. Micro-dynamics of optical breakdown in water induced by nanosecond laser pulses of 1 064 nm wavelength[J]. Chemical Physics Letters, 2009, 471(4/6): 244-248.

[10]黄基松, 陈巧玲, 周卫东. 激光诱导击穿光谱技术分析土壤中的 Cr 和 Sr[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(11): 3126-3129.

[11]Quienly Godoi, Flavio O, Lilian C, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics for classification of toys relying on toxic elements[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2011, 66(2): 138-143.

[12]丁慧林, 高立新, 郑海洋, 等. 空气及水汽的激光诱导击穿光谱特性实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(1): 1-5.

[13]孙对兄, 苏茂根, 董晨钟, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的铝合金成分定量分析[J]. 物理学报, 2010, 59(7): 4571-4576.

[14]Gupta G P, Suri B M, Verma A, et al. Quantitative elemental analysis of nickel alloys using calibration-based laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(9): 3740-3745.

[15]姜桥, 陈雷, 娄喜山. 氢化物发生原子荧光法测定海带中铅含量[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(8): 4764-4769.

[16]李静, 李红波, 范大和, 等. 微波消解-Nafion 修饰电极溶出伏安法测定海带中的铅含量[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 107-109.