

激光诱导击穿光谱快速定量检测橘子中 铅含量的初步研究

张旭^{1*}, 祝守新¹, 车磊¹, 姚明印²

(1. 湖州师范学院工学院, 湖州 313000; 2. 江西农业大学生物光电与应用重点实验室, 南昌 330045)

摘要: **目的** 利用激光诱导击穿光谱技术对橘子中铅含量进行快速定量检测。**方法** 将普通的橘子样品进行铅溶液污染处理, 利用原子吸收法测定样品中铅元素含量作为参考浓度, 通过分析橘子中铅元素的激光诱导击穿光谱特征谱线, 结合 NIST 标准数据库, 得出铅元素的激光诱导击穿光谱显著的波长为 363.958 nm、368.348 nm、405.783 nm, 并确定以 405.783 nm 作为定量分析铅元素特征波长的方法。**结果** 分析实验中的不同浓度样品的光谱信息, 拟合得到铅元素的 LIBS 特征谱线强度和铅元素浓度的定量分析曲线, 其中拟合曲线的相关系数为 0.98195, 分析定标模型得出该模型不适用于浓度小于 10 $\mu\text{g/g}$ 样品, 根据检出限公式得到检测限 (D.L.) 的值为 12.98 $\mu\text{g/g}$ 。**结论** 研究结果表明该激光技术在农产品重金属检测以各种样品中的元素含量检测方面具有很大的前景。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 定量检测; 橘子; 铅元素

Preliminary study on rapidly quantitative detection of lead in orange by laser-induced breakdown spectroscopy

ZHANG Xu^{1*}, ZHU Shou-Xin¹, CHE Lei¹, YAO Ming-Yin²

(1. School of Engineering, Huzhou University, Huzhou 313000, China; 2. Optics-Electronics Application of Biomaterials Lab, College of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

ABSTRACT: Objective To detect lead in orange rapidly using laser induced breakdown spectroscopy. **Methods** Ordinary oranges were polluted by lead solution. The concentration of lead detected by the method of atomic absorption in the samples was set as a reference concentration. Through the analysis of the laser induced breakdown spectroscopy of lead in the characteristic spectrum and combined with the NIST standard database, the characteristic spectrum wavelengths of lead were 363.958, 368.348, 405.783 nm. Then the 405.783 nm was determined as analysis wavelength. **Results** By analyzing the information of samples with different concentrations, the laser induced breakdown spectroscopy characteristic spectral line intensity and the concentrations of lead were achieved. The correlation coefficient of fitting curve was 0.98195. It showed that this model didn't apply to the samples which concentrations less than 10 $\mu\text{g/g}$. Based on the formula of detection limit, D.L. was 12.98 $\mu\text{g/g}$. **Conclusion** This study showed that this laser technology had great prospects in the

基金项目: 国家自然科学基金项目(31460419)、湖州市重点科技创新团队(2012KC04)和湖州师范学院校科研基金项目(2014XJKY45)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31460419), Huzhou Key Scientific and Technological Innovation Team (2012KC04) and Huzhou University Scientific Research Project (2014XJKY45)

*通讯作者: 张旭, 硕士, 主要研究方向为机械设计及农产品无损检测技术。E-mail: zx8475396@126.com

*Corresponding author: ZHANG Xu, Master, Huzhou University, No.759, 2nd Ring East Road, Huzhou 313000, China. E-mail: zx8475396@126.com

detecting heavy metals in agricultural products and other samples.

KEY WORDS: laser induced breakdown spectroscopy; quantitative detection; orange; lead

1 引言

铅是一种积累性有毒的重金属元素, 对机体没有任何生理功能, 人类通过食物链最终摄取到铅元素, 对人体的各系统和器官都会产生毒性, 主要危害神经、造血、消化、心血管和肾脏等系统, 导致肌肉麻痹、贫血、肝肿大、肝硬化等疾病, 并影响人体免疫系统, 甚至具有致癌的危害^[1, 2]。铅污染的主要来源是金属冶炼、矿石开采、电池工业三废等污染物排放。大量未经处理的污染物被排放到环境中, 会严重影响植物的生长和农产品的安全^[3]。因此, 农产品中重金属的定量检测对控制重金属危害人类身体健康具有相当重要的作用。

现有的对重金属含量的检测方法主要有: 原子吸收光谱(atomic absorption spectroscopy, AAS)、原子荧光光谱(atomic fluorescence spectrometry, AFS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[4-7]等。原子吸收/荧光光谱只能对较纯净的液体进行重金属测量, 用于农产品中重金属的检测非常不方便, 而光谱/质谱法所用的仪器较昂贵, 操作复杂, 对样品也有较高的特定要求, 无法实现在野外对农产品中重金属含量进行有效测量。

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)以其快速、实时现场检测、多元素同时检测^[8-10]等优点, 被各个领域研究人员所关注。在国内, 已将 LIBS 技术应用到对农产品元素检测^[11, 12]及环境污染监测^[13, 14]。张大成等^[15]运用激光诱导击穿光谱技术对草莓、猕猴桃和苹果 3 种水果样品进行定性分析钙、钠、钾、铁、铝和镁元素, 并分析了元素之间的相对含量。但是将激光诱导击穿光谱技术运用到橘子中重金属的检测尚未发现有关报道。本文利用激光诱导击穿光谱快速定量检测橘子中铅含量, 表明 LIBS 技术在农产品中重金属检测具有深远的发展前景。

2 材料与方法

2.1 实验装置

LIBS 系统装置如图 1 所示。系统的工作原理及组成部分为: 装置以调 Q 纳秒级 1064 nm Nd: YAG 激光器(BeamTech, Nimma-200, China)为激发光源, 8 ns 的激光脉冲宽度, 200 mJ 的单脉冲最高能量, 发散角 1 mrad, 光束直径为 6 mm, 激光器发射出的激光脉冲到达与水平面成 45°放置的反射镜后, 竖直向下穿过带孔反射镜, 入射到平凸透镜(直径为 30 mm, 焦距为 100 mm)上, 并聚焦到放置在三维旋转平移台(Zolix, SC300-1A, China)上的样品表面, 当聚焦的激光功率密度超过一定的击穿阈值后, 样品表面将产生等离子体, 随后辐射出的光谱经两个平凸透镜(焦距为 100 mm, 直径为 30 mm)和一个穿孔反射镜作用后, 聚焦到光纤探头上, 光纤探头经光纤与高精度光谱仪(Avantes B.V. AvaSpec-2048F T-8RM, The Netherlands, 光谱范围 200~1050 nm, 最小分辨率为 0.07 nm)相连, 并将光谱信息传入高精度光谱仪, 其中光谱仪内设计有 8 个通道, 每个通道用于收集并分析不同的波段光谱信息, 分别为 200~317、315~417、415~499、497~565、563~673、671~750、748~931 和 929~1050 nm, 光谱仪还配备有电荷耦合器件(CCD, 累加次数 20 次, 曝光时间 0.05 s, 增益 200, 门宽 2.0 μ s)。装置使用 DG535 数字脉冲信号发生器(Stanford Research Systems, INC, USA)用于控制延时, 光谱仪将得到的光谱信息传给计算机, 并用相关软件进行分析和处理。

2.2 样品处理

目前 LIBS 技术在降低检测限处于研究阶段, 所用试验样品中铅元素浓度有一定要求, 由于目前市售的橘子样品中铅含量相对较低, 本试验需要含一定量的铅元素样品来进行 LIBS 试验, 并用样品的 LIBS 光谱信息来建立可分析的定量曲线, 因此, 本试验将橘子样品进行铅污染处理, 以满足试验要求。配置 8 个不同浓度的硝酸铅溶液, 将样品完全浸泡入溶液中, 24 h 后将样品取出, 并用超纯水冲洗样品表面 3 min, 以冲洗掉表面上溶液。

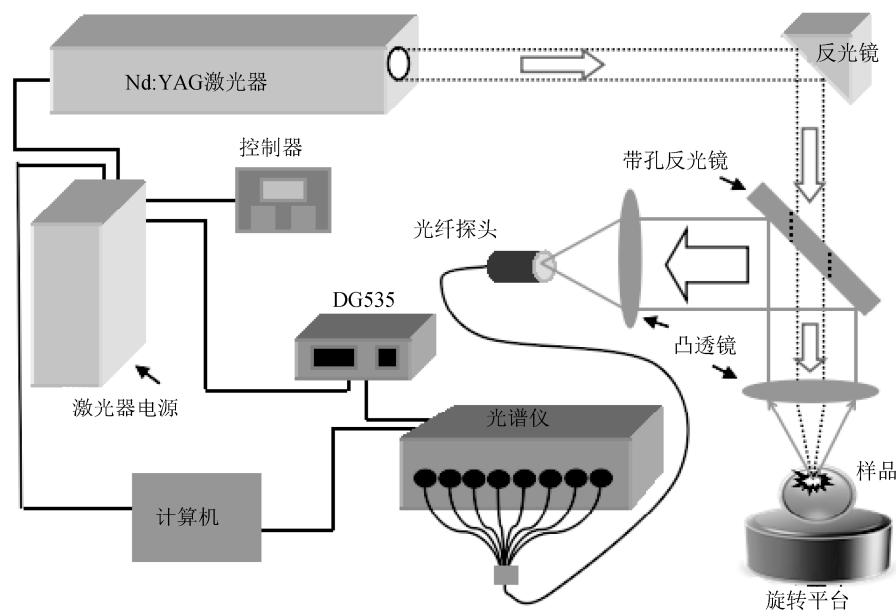


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of experimental setup

本试验采用湿法消解法对样品进行消解, 并利用原子吸收分光光度计仪器, 来对 8 个样品中铅元素的真实浓度进行检测。具体检测的过程为: 取每个样品中被激光照射位置周围的部分, 用电子天平精确称取 2.00 g, 将样品放置到 150 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 优级纯硝酸, 放到可调电热板上进行湿法消解, 根据原子吸收分光光度计的最佳检测状况, 用 5% 硝酸冲刷锥形瓶, 并将每个样品定容至 50 mL 定量瓶中, 然后利用原子吸收分光光度计进行测量。

3 结果与分析

3.1 样品参考浓度

利用原子吸收分光光度计进行检测后得到如表 1 所示的 8 个样品中 Pb 元素的参考含量。其中为得到原子吸收分光光度计检测铅元素的标准参考曲线, 根据原子吸收分光光度计仪器检测要求, 配置 Pb 浓度分别为 0、0.5、1、2、4、5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 6 个标准溶液, 得到的铅元素的标准参考曲线如图 2 所示, 原子吸收分光光度计检测铅的标准参考曲线拟合后的相关系数为 0.99929。利用得到的 Pb 的标准参考曲线, 在原子吸收分光光度计上对 8 个样品进行参考浓度测定, 得到表 1 所示样品参考浓度。其中样品 8 中在浓度较大溶液中浸泡, 导致样品 8 中铅元素含量较高。

表 1 样品中 Pb 元素的参考浓度

Table 1 The actual concentrations of Pb in the samples

样品编号	消解后溶液中 Pb 浓度 /($\mu\text{g}/\text{mL}$)	样品中 Pb 参考浓度 /($\mu\text{g}/\text{g}$)
1	0.126	3.138
2	0.458	11.451
3	0.635	15.876
4	0.642	16.053
5	0.836	20.911
6	1.056	26.404
7	1.193	29.826
8	4.319	107.965

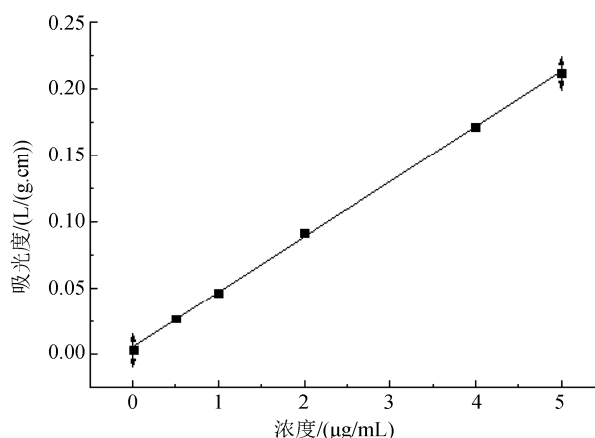


图 2 原子吸收法测定 Pb 的标准参考曲线

Fig. 2 The standard reference curve of Pb by atomic absorption method

3.2 分析谱线的确定

激光脉冲激发出等离子体的过程中, 同一元素的等离子体会产生不同波长的光谱, 在分析确定样品中元素及其浓度时, 选择最佳的特征波长谱线对元素的定性和定量分析至关重要。为了确定 Pb 元素的特征谱线位置, 分析纯硝酸铅固体样品的激光诱导击穿光谱谱线, 结合美国 NIST 原子数据库, 在波长范围为 360~410 nm 内, 铅元素有三个比较明显的特征波长, 如图 3 所示, 分别是 Pb I—363.958 nm、Pb I—368.348 nm、Pb I—405.783 nm。在以上三个 Pb 的特征波长中, 其中 Pb I—405.783 nm 相对另两个波长周边没有明显的干扰光谱, 同时该波长光谱强度要强于另两个波长的光谱强度, 因此在此选择 Pb I—405.783 nm 作为激光诱导击穿光谱对橘子中铅元素定量分析的特征波长。

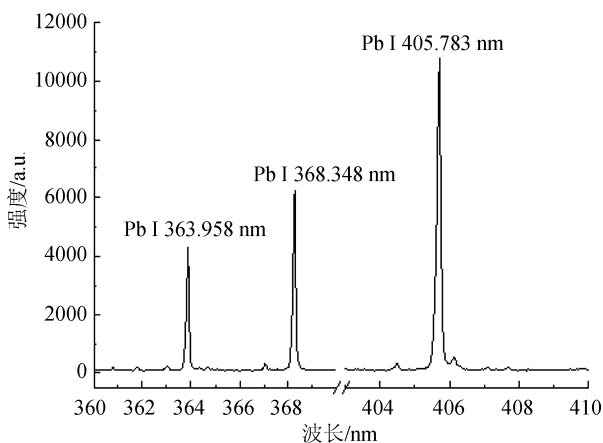


图 3 铅元素的特征波长

Fig. 3 The characteristic spectra of Pb

3.3 定标模型与检出限

本次试验以 Pb I 405.783 nm 为定量分析的研究对象, 利用原子吸收法所得到的样品的参考浓度以及分析样品的激光诱导击穿光谱信号。以铅元素浓度为横坐标, 每个样品的 Pb I 405.783 nm 谱线强度为纵坐标, 建立橘子中 Pb 元素的定标曲线。图 4 是试验所用的 8 个橘子样品数据的线性拟合直线。样品中铅元素的浓度用大写字母 C 表示, 样品中铅元素 Pb I 405.783 nm 谱线强度用 I 表示, 定标模型为 $I=9.16C-40.07$, 线性相关系数 R 为 0.98195。

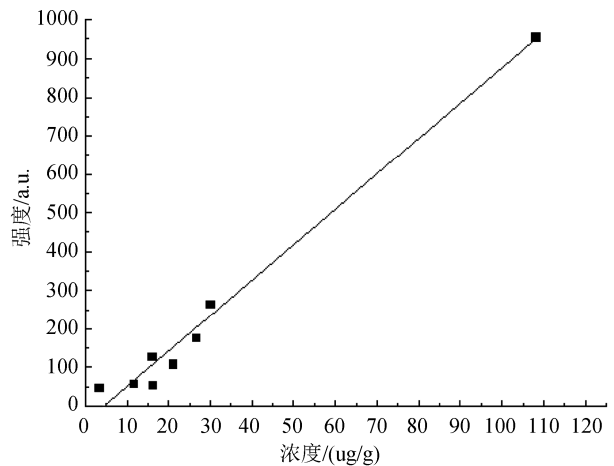


图 4 定标模型

Fig. 4 The testing model of Pb

分析该定标模型得出, 模型斜率为 9.16, 截距为 -40.07, 在实验样品中铅元素的浓度约 5 $\mu\text{g/g}$ 时, 从模型上分析发现光谱强度几乎为 0, 但是其中一个样品铅元素的浓度为 3.138 $\mu\text{g/g}$, 实际光谱强度为 47.743, 如根据该模型进行反演计算及 1 号样品的光谱强度, 该样品计算出来的铅元素浓度约为 10 $\mu\text{g/g}$, 与参考浓度 3.138 $\mu\text{g/g}$ 相差较大, 因此该建模方式不适用于铅元素浓度较小的橘子样品。根据检出限公式 $D.L=3S_b/S$, 其中 S_b 为背景信号的标准偏差, S 为拟合曲线的斜率, 其中背景信号的标准偏差为 38.93, 拟合曲线的斜率为 9.16, 可得出检出限 D.L 为 12.98 $\mu\text{g/g}$ 。

4 结 论

本试验利用激光诱导击穿光谱技术定量分析受污染的橘子中的铅元素含量, 将普通的橘子先进行铅污染处理, 使样品中铅元素含量接近理想的研究值, 并用原子吸收分光光度计对试验样品进行铅元素含量的测定, 作为定量分析的参考浓度。试验建立了 Pb I 405.783 nm 处谱线强度与 Pb 参考浓度含量的关系模型, 相关系数为 0.98195, 分析模型得出该模型不适用于浓度小于 10 $\mu\text{g/g}$ 样品, 根据检出限公式得到 D.L 的值为 12.98 $\mu\text{g/g}$ 。但是与国家水果中铅元素含量标准为 0.1 $\mu\text{g/g}$ 还有一定差距, 需要对该技术的检出限进行进一步研究。试验结果表明, LIBS 技术在一定的范围内能很好的定量检测橘子中铅元

素的含量,并且完成测量的时间短,外界环境对该技术影响小,且无需进行样品前处理,该激光技术的发展将可应用于农产品重金属检测以及各种样品中的元素含量检测,因此,该激光技术在元素分析等有关领域具有重大意义。

参考文献

- [1] 周敏. 环境铅污染与铅毒危害[J]. 中国煤炭工业医学, 2005, 8(3): 207-209.
Zhou M. Environmental lead pollution and lead poison damage [J]. Chin J Coal Ind Med, 2005, 8(3): 207-209.
- [2] 贾玲侠, 宋文斌. 城市铅污染对人体健康的影响及防治措施[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(6): 38-41.
Jia LX, Song WB. The impact pollution in urban on human health and measures of preventing [J]. Study Trace Ele Health, 2007, 24(6): 38-41.
- [3] 纪佳渊. 生物对铅吸收、富集的初步研究及铅污染危害与治理[J]. 绿色科技, 2012, 3(8): 98-101.
Ji JY. Study of organism's absorption and enrichment of lead and hazards and control of lead contamination [J]. J Green Sci Technol, 2012, 3(8): 98-101.
- [4] 袁鹏, 胡久梅, 李婧, 等. 原子吸收光谱法测定粉葛中铜、铅和镉[J]. 光谱实验室, 2012, 29(1): 462-465.
Yuan P, Hu JM, Li J, *et al.* Determination of copper, lead and cadmium in pueraria thomsonii benth. by AAS [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2012, 29(1): 462-465.
- [5] Mariela N, Matos R, Luisa CM, *et al.* Non-chromatographic speciation of toxic arsenic in vegetables by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry after ultrasound-assisted extraction [J]. Talanta, 2008, 75(3): 811-816.
- [6] 冯先进, 李皓琳, 杨利军. ICP-MS 及 ICP-AES 在化妆品中重金属分析中的应用[J]. 分析仪器, 2012, 1: 13-15.
Feng XJ, Li HL, Yang LJ. Applications of ICP-MS and ICP-AES in analysis of heavy metals in cosmetics [J]. Anal Instrum, 2012, 1: 13-15.
- [7] Milne A, Landing W, Bizimis M, *et al.* Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS) [J]. Anal Chim Acta, 2010, 665(2): 200-207.
- [8] 姜杰, 李关, 李润华, 等. 水中镉含量的激光诱导击穿光谱高灵敏快速检测[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(9): 2528-2532.
Jiang J, Li G, Li RH, *et al.* High-sensitive and rapid determination of cadmium concentration in water with laser-induced breakdown-spectroscopy [J]. High Power Laser Particle Beam, 2011, 23(9): 2528-2532.
- [9] Frank C, De Lucia J, Jennifer L, *et al.* Rapid analysis of energetic and geo-materials using LIBS [J]. Mater Today, 2011, 14(6): 274-281.
- [10] 孙兰香, 于海斌. 利用激光诱导击穿光谱对铝合金成分进行多元素同时定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(12): 3375-3378.
Sun LX, Yu HB. Simultaneous quantitative analysis of multielements in Al alloy samples by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2009, 29(12): 3375-3378.
- [11] 张旭, 姚明印, 刘木华. 脐橙果皮镉铅含量激光诱导无损检测试验[J]. 农业工程学报, 2013, 29(2): 260-265.
Zhang X, Yao MY, Liu MH. Quantitative detection for cadmium and lead in navelorange peel by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Trans CSAE, 2013, 29(2): 260-265.
- [12] 杨平, 姚明印, 黄林, 等. LIBS 检测污染马铃薯中的 Pb 及偏最小二乘定量分析模型[J]. 光电子·激光, 2015, 26(1): 141-148.
Yang P, Yao MY, Huang L, *et al.* Detection of Pb in potato by LIBS and the partial least square quantity analysis model [J]. J Optoelectron·Laser, 2015, 26(1): 141-148.
- [13] 林永增, 姚明印, 陈添兵, 等. 共轴双光束 LIBS 检测土壤中 Pb 的参数优化[J]. 光电子·激光, 2014, 25(3): 540-544.
Lin YZ, Yao MY, Chen TB, *et al.* Parameter optimization for detecting Pb in soil by coaxial DB-LIBS [J]. J Optoelectron·Laser, 2014, 25(3): 540-544.
- [14] 王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 基于支持向量机回归的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. 光学学报, 2013, 33(3): 1-6.
Wang CL, Liu JG, Zhao NJ, *et al.* Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of heavy metals in water based on support-vector-machine regression [J]. Acta Optica Sin, 2013, 33(3): 1-6.
- [15] 张大成, 马新文, 朱小龙, 等. 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.
Zhang DC, Ma XW, Zhu XL, *et al.* Application of laser-induced breakdown spectroscopy in analyzing microelements in three kinds of fruit samples [J]. Acta Hphysica Sin, 2008, 57(10): 6348-6353.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



张旭, 硕士, 主要研究方向为机械设计 & 农产品无损检测技术。
E-mail: zx8475396@126.com