

激光诱导击穿光谱应用于三种水果样品 微量元素的分析*

张大成^{1)†} 马新文¹⁾ 朱小龙¹⁾ 李 斌^{1)‡} 祖凯玲¹⁾

1) 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2008 年 1 月 4 日收到, 2008 年 4 月 8 日收到修改稿)

激光诱导击穿光谱(LIBS)在植物样品上面的应用是一个较新的课题. 为将 LIBS 技术能实际应用于与食品安全相关的领域, 实验中对三种真空冻干水果样品进行了初步 LIBS 实验研究, 鉴别了其 LIBS 光谱, 并选取典型光谱线, 运用统计学方法分析比较了三种水果中 Ca, Na, K, Fe, Al, Mg 六种元素含量的差别. 实验结果表明, 苹果中 Na 的含量最高, Ca 的含量最低, 三种水果样品中的 K, Fe, Mg 等元素含量也都有差异. 实验结果还表明 LIBS 技术是一种检测、对比植物样品中微量元素含量的有效手段.

关键词: 激光诱导击穿光谱, 等离子体, 植物样品, 微量元素

PACC: 4260K, 5250J, 9575F

1. 引 言

对于植物样品, 包括洋槐花、茶叶等多种样品中微量元素的光谱测定, 文献 [1—3] 已经运用了 MPT-AES, 火焰原子吸收光谱法等多种方法测量, 得到了较好的结果. 但是上述方法测定微量元素的光谱, 都需要对样品进行加工处理, 过程复杂, 对样品也是一次性的使用, 不能实现快速、无损、实时测量.

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)是近些年来随着激光技术以及光谱仪器的发展而兴起的新的痕量元素的探测手段. LIBS 技术利用高辐射功率密度激光聚焦在样品表面, 产生 10000—20000 K 高温的激光等离子体, 等离子体中包含的原子、离子(也包括一些分子)就会发射其特征波长的光谱, 通过对光谱波长的测定就可以分析样品中元素的组成. 同时, 光谱的强度反映出了样品中元素构成的相对丰度^[4]. LIBS 技术因其高灵敏度、多元素实时分析、样品制备简单等特性^[5, 6], 已经被广泛应用于固体、液体、气体痕量元素分析、远程环境检测^[6—10]、细菌鉴别^[4, 5, 11]以及等离子体诊断等领域. 而 LIBS 应用

于植物样品中微量元素的检测则是一个较新的课题^[12].

统计学方法已经被应用到光谱数据分析的诸多领域^[4], Baudelet 和 Munson 等^[4, 11]分别将其应用在 LIBS 技术鉴别区分细菌、微生物等的实验中, 对于数据处理也做了比较分析^[5], 得到了较好的结果. Aragon 等人^[10]还对 LIBS 技术中相对误差(RSD)问题做了详细分析. 这些工作使得 LIBS 应用于食品安全检测、细菌鉴别、痕量元素含量分析的精度得到提高.

本文利用纳秒激光系统以及多通道光纤光谱仪对真空冻干的三种水果样品 LIBS 光谱进行了分析, 鉴别了其中的微量元素、分子等成分. 并运用统计学方法对 Ca, Fe, Mg, K, Al, Na 等元素的含量做了对比分析, 得到了一些初步的结果.

2. 实验装置

实验装置原理图如图 1 所示, Nd:YAG 激光器可输出 0—6 J (@ 1064 nm) 激光脉冲, 脉冲宽度为 8 ns. 激光经过焦距为 300 mm 的透镜聚焦在植物样品表面, 焦斑直径约为 100 μm . 植物样品随机选取

* 国家自然科学基金(批准号: 10605034)资助的课题.

† E-mail: dch-zhang@impcas.ac.cn

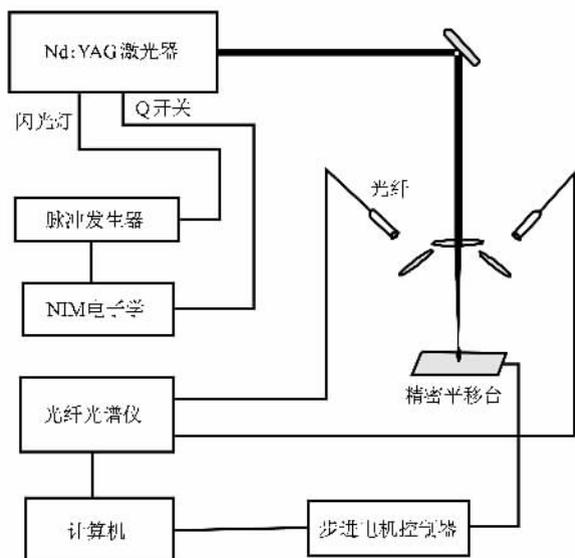


图1 实验装置

了经过真空冻干处理的草莓、猕猴桃和苹果样品切片,平整地固定在一块玻璃板上,玻璃板放置在一个可三维调节的电控平移台上,以改变激光在样品表面上的作用点,保持较好光谱质量.光谱仪为AVANTES公司生产的AvaSpec 2048FT快触发型四通道光纤光谱仪,配有75 mm焦距的光学平台,2048像素的CCD探测器,四个通道分别采用了两块2400线/mm,一块600线/mm,和一块1200线/mm的全息光栅,分别覆盖230—345 nm,340—440 nm,425—953 nm,934—1082 nm光谱波段,光谱分辨率分别达到了0.08,0.08,0.4和0.11 nm.

激光等离子体发射光谱经过两个对称放置,焦距为100 mm的石英透镜,聚焦到两根光纤上,将光谱信号传送到光谱仪内.光纤分别固定在两组五维可调光纤耦合器上.另外,用电子学插件系统产生三个延迟可调的TTL触发信号,分别触发激光器的闪光灯、Q开关以及光纤光谱仪,控制光谱仪延迟时间,以获得优化光谱.同时,采用物料光电公司的LEP-20型能量计测量实验中的激光运行脉冲能量.

3. 结果与讨论

由于四通道光纤光谱仪采用了四块不同刻线的光栅、狭缝等配置,并用两根不同波段的光纤分别探测230—430 nm波段和430—1080 nm波段光谱,光谱仪各通道的探测效率有很大差别,而增加余弦校正器将减弱进入光谱仪的光强,使得一些含量较低

的元素不易被探测到,因此本实验中采用分段比较同一元素相同谱线的强度来对比了各种元素在不同样品中含量的多少.在230—430 nm波段,采集了激光器在150 mJ脉冲能量下的LIBS光谱,在430—1080 nm波段采集了激光器在100 mJ脉冲能量下的LIBS光谱.激光作用在样品表面的功率密度均大于 10^{10} W/cm².实验结果分别记录了每个样品20次等离子体激发光谱,每个光谱均是100次激光脉冲作用在样品表面不同点上的平均结果.光谱仪CCD在激光作用在样品上1.2 μs后开始测量,测量积分时间为2 ms.

图2是一个典型的苹果样品LIBS光谱,参照NITS原子数据库^[13],以及文献[11,14—16]提供的数据库鉴别分析,得到了样品中的元素列表,分别标识在光谱中和表1中.从表1可以看出,K,Ca,Na,Al,Fe,Mg,Mn等多种金属元素光谱被观测到,其中Ca的谱线最多,达到23条,其次是K,Na等元素.这些元素以盐的形式在生物样品中有着丰富的分布;同时,C,H,O,N等与生物组织相关的元素光谱也被观测到,当然O与N的谱线部分也是由空气中的氧氮分子造成的.此外,本文还观测到了C₂,CN,CaO的分子光谱.CN分子谱线既有生物样品中本身的CN分子激发引起,又包括了C与空气种的N发生C₂+N₂→2CN反应而引起的,由于两者在时间分布上的差异,而可以用时间分辨LIBS(TRLIBS)技术区分开来^[11].对于CaO的光谱,文献[14]做了报道,但是文献[11,15]采用飞秒、纳秒两种激光器对生物样品LIBS光谱作对比,并没有报道到CaO谱带的问题.对比实验条件可发现,文献[14]与本实验一样,采用纳秒Nd:YAG激光器进行生物样品实验,光谱仪均采用CCD探测器,探测器门宽为2 ms,都观测到了CaO分子的绿色以及橙色谱带(图3),而文献[11,15]光谱以采用ICCD探测器,光谱仪测量时间窗在微秒甚至是纳秒量级,并且只观测了激光等离子产生后数微秒内的时间演化,同时,文献[11,15]采用的激光能量远低于本文及文献[14],所产生的等离子体温度也较低.因此可推测CaO谱带的形成可能是在激光作用后数微秒甚至更长时间,Ca与空气中的O结合形成CaO而激发的光谱.更严格的结论可用精确的TRLIBS实验或者改变实验环境气体来证实.

另外,从表1中可看出,有些谱线只在所选取样品的某一种或几种样品中存在,这一方面可能是由

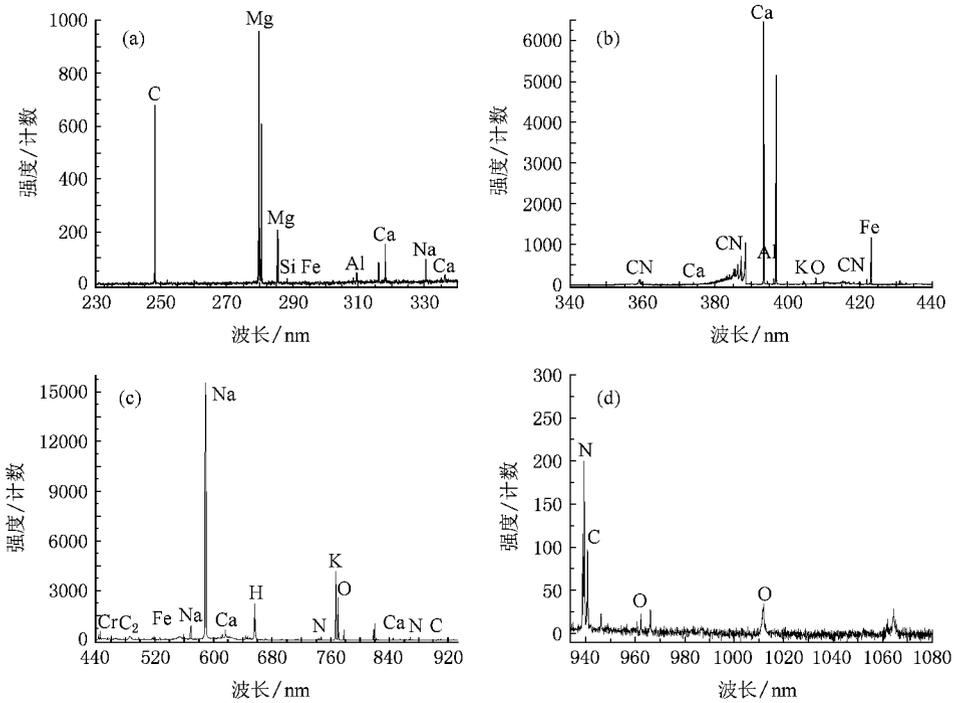


图 2 苹果在大气中的激光诱导击穿光谱

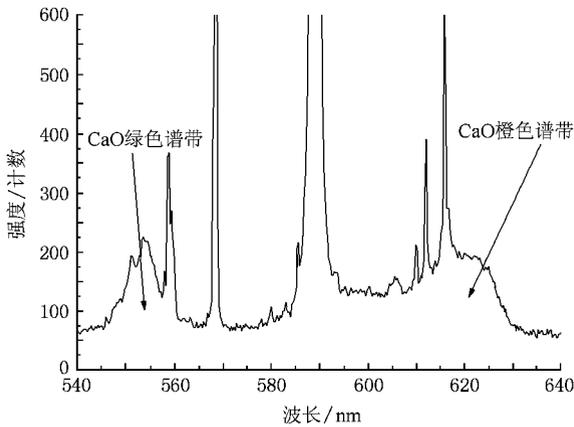


图 3 CaO 谱带

别微生物、细菌等的统计学方法。首先,需要合理的选取参考谱线^[10],避免选取不同元素之间容易干扰的谱线、以及自吸收太强的谱线^[6]。表 2 给出了本实验研究的波段、参考谱线以及分析元素的谱线在 230—430 nm 波段选取 C 的 247.892 nm 谱线为参考谱线,研究了各种样品中 Ca, Al, Fe 含量对比情况,在 430—1080 nm 波段选取 C 的 940.646 nm 为谱线为参考谱线,研究了 Mg, Na, K 含量的对比情况。对每种样品的 20 次测量结果做平均,得到所研究元素的平均相对强度。又根据

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{1}{20-1} \sum_{j=1}^{20} (I_{ij} - \bar{I}_i)^2} \quad (1)$$

得到 20 次测量的方差根。其中 $i = 1, 2, 3, \dots$ 分别代表不同的谱线, j 为测量次数。图 4 是对于三种水果 Mg, K, Ca, Na, Al, Fe 六种典型微量元素的对比结果。

从图 4(a) 可看出,在所选取的三种水果样品中,草莓和猕猴桃中 Ca, Fe 的含量接近,而苹果中 Ca, Fe 的含量明显低于草莓和猕猴桃;对于有害成分,草莓中 Al 的含量也略高。图 4(b) 表明,苹果中 Na 的含量相对其他两种水果有绝对优势,次之是猕猴桃,草莓中最少;而草莓中的 Mg 的含量高于苹果,猕猴桃中 Mg 含量则最少;三种水果中 K 的含量相差不大,苹果中略高一些。

于植物本身的吸收元素的含量不同引起的,另一方面,本文的样品是经过真空冻干处理的,同等冻干时间,对于不同的植物果实,冻干后其中的水分含量也不尽相同,从而影响了样品中微量元素的浓度。进一步结果需要对同一种样品不同的制备条件下对比,才能分析得出。

统计学方法已经应用到了光谱分析的很多方面,在 LIBS 鉴别微生物、细菌方面也取得了不错的结果^[4,11]。为了研究水果样品中各种微量元素的分布,比较他们之间的相对分布,本文借鉴了 LIBS 鉴

表 1 样品的 LIBS 光谱谱线

(S 表示草莓(strawberry)样品, A 表示苹果(apple),

G 表示猕猴桃(chinese gooseberry),

N. N 表示目前没有鉴别出的谱线)

波长/nm	元素种类	样品	波长/nm	元素种类	样品	波长/nm	元素种类	样品
247.892	C I	S/A/G	526.195	Ca I	S/A/G	404.432	K I	S/A/G
278.039	Mg I	S/A/G	526.904	Fe I	S/A/G	404.730	K I	S/A/G
279.153	Mg II	S/A/G	534.787	Ca I	S/A/G	407.806	O I	S/A/G
279.579	Mg II	S/A/G	537.889	N. N	S/A/G	415.325	CN	S/A/G
279.877	Mn I	S/A/G	547—557 CaO 绿色谱带	S/A/G		415.914	CN	S/A/G
280.329	Mg II	S/A/G	551.141	Ca I	S/A/G	416.931	CN	S/A/G
285.259	Mg I	S/A/G	558.023	N. N	S/A/G	418.258	CN	S/A/G
288.223	Mn I	S/A	558.818	Ca I	S/A/G	419.954	CN	S/A/G
293.727	Fe I	S/A	559.465	Ca I	S/A/G	421.916	Fe I	S/A/G
308.236	Al I	A	568.690	Na I	A/G	423.068	Fe I	S/A/G
309.324	Mg I	S/A	578.107	Ca II	S/A/G	428.201	Ca I	S/A/G
315.933	Ca II	S/A/G	580.068	Si II	S/A/G	428.890	Ca I	S/A/G
317.986	Ca II	S/A/G	581.213	K I	S/A/G	430.216	Ca I	S/A/G
318.153	Cr II	S/A/G	583.061	N I	S/A/G	430.786	Ca I	S/A/G
324.812	Ni I	S/G	585.602	Ca I	S/A/G	431.824	Ca I	S/A/G
327.439	Ca I	G	588.170	N. N	S/A/G	435.605	N. N	S/A/G
330.303	Na I	A	588.866	Na I	S/A/G	437.107	N. N	S/A/G
336.084	Ti I	S/A/G	589.449	Na I	S/A/G	442.431	Ca I	S/A/G
358.990	CN	S/A/G	590.230	Fe II	S/A/G	443.300	Mg II	S/A/G
359.181	N. N	S/A/G	595—630 CaO 橙色谱带	S/A/G		444.648	N I	S/A/G
359.619	N. N	S/A/G	610.151	Ca I	S/A/G	445.219	O II	S/A/G
364.932	Al II	S/G	612.116	Ca I	S/A/G	455.164	Na II	S/A/G
370.960	Fe I	S/A/G	616.040	Na I	S/A/G	457.810	Ca I	S/A/G
373.992	Pb I	S/A/G	616.795	Ca I	S/A/G	458.370	Fe II	S/A/G
383.097	Mg I	S/A/G	643.799	Ca I	S/A/G	460.616	Mn I	S/A/G
383.360	Mg I	S/A/G	644.894	Ca I	S/A/G	466.027	N. N	S/A/G
383.951	Mg I	S/A/G	646.148	Ca I	S/A/G	466.878	N. N	S/A/G
385.139	CN	S/A/G	647.036	Ca I	S/A/G	467.690	C ₂	A
385.533	CN	S/A/G	649.290	Ca I	S/A/G	469.365	C ₂	S/A/G
386.230	CN	S/A/G	656.219	H I	S/A/G	471.225	C ₂	S/A/G
387.185	CN	S/A/G	670.713	N. N	S/A/G	473.384	C ₂	S/A/G
388.359	CN	S/A/G	671.729	Ca I	S/A/G	476.219	N. N	S/A/G
393.378	Ca II	S/A/G	691.052	K I	S/A/G	477.047	N. N	S/A/G
393.538	Ca I	S/A/G	693.813	K I	S/A/G	486.153	H I	S/A/G
394.408	Al I	S/A/G	714.765	Ca I	S/A/G	493.220	C I	S/A/G
396.169	Al I	S/A/G	715.661	O I & O II	S/A/G	498.192	Ti I	A
396.849	Ca II	S/A/G	720.152	Ca I	S/A/G	503.988	Ti I	S/A/G
403.068	Mn I	S	732.557	Ca I	S/A/G	505.180	Fe I	S/A/G
						516.415	C ₂	S/A/G
						517.130	Fe I	S/A/G
						518.185	Mg I	S/A/G
						742.361	N I	S/A/G
						744.214	N I	S/A/G
						746.608	N I	S/A/G
						766.441	K I	S/A/G
						769.860	K I	S/A/G
						777.306	O I	S/A/G
						779.975	N. N	S/A/G
						794.780	O I	S/A/G
						818.489	N I	S/A/G
						819.432	Na I	A/G
						821.606	N I	S/A/G
						822.315	N I	S/A/G
						824.230	N I	S/A/G
						833.520	C I	S/A/G
						844.636	O I	S/A/G
						849.741	Ca II	S/A/G
						854.159	Ca II	S/A/G
						856.843	N II	S/A/G
						859.373	N I	S/A/G
						862.942	N I	S/A/G
						866.144	Fe I	S/A/G
						868.090	N I	S/A/G
						870.281	N I	S/A/G
						871.153	N I	S/A/G
						871.879	N I	S/A/G
						903.114	N. N	S/A/G
						904.838	N I	S/A/G
						906.216	C I	S/A/G
						907.831	C I	S/A/G
						909.477	C I	S/A/G
						911.281	C I	S/A/G
						926.601	O I	S/A/G
						938.694	N I	S/A/G
						939.281	N I	S/A/G
						940.582	C I	S/A/G
						946.204	N I	S/A/G
						962.253	O I	S/A/G
						966.041	N. N	S/A/G
						1011.686	O II	S/A/G
						1052.169	N I	S/A/G
						1061.675	N. N	S/A/G

表 2 谱线选取表

研究波段/nm	参考谱线/nm	分析元素	特征谱线/nm
230—430	C 247.892	Ca	393.378
		Al	396.169
		Fe	423.068
		Mg	518.185
430—1080	C 940.646	Na	588.866
		K	766.441

从图 4 中我们也发现,实验的统计性还不够好,表 3 给出了本实验所分析的各种微量元素相对强度的 RSD,可以看出苹果中的微量元素的 RSD 高于文

表 3 各种微量元素相对强度的 RSD

元素	草莓/%	猕猴桃/%	苹果/%
Na/C	32.65	29.95	25.89
Mg/C	31.97	19.87	13.11
K/C	40.15	35.95	20.52
Ca/C	19.36	25.30	11.83
Al/C	30.83	62.56	54.08
Fe/C	20.74	40.58	14.41

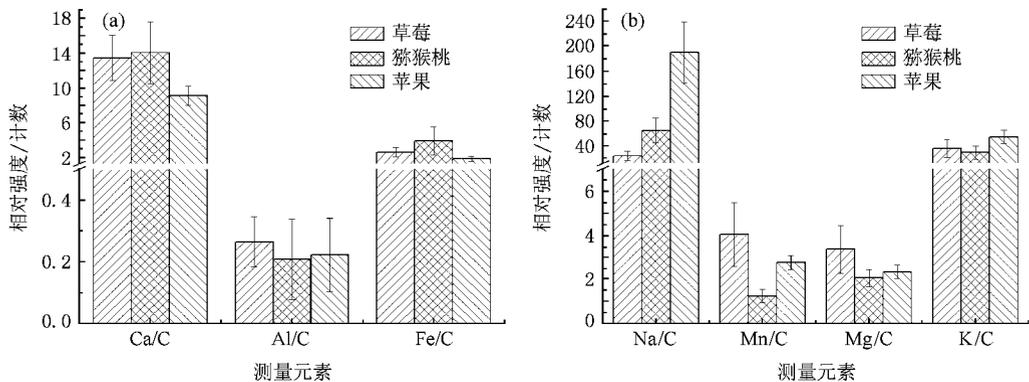


图 4 各个样品中微量元素含量对比 (a)为紫外光谱谱线对比;(b)为可见光谱谱线对比

4. 结 论

本实验工作用 Nd:YAG 纳秒激光器诱导击穿草莓、猕猴桃、苹果三种水果样品产生等离子体光谱,用四通道光纤光谱仪测量得到了三种水果清晰的 LIBS 光谱,经过鉴别分析,获得了样品中的原子、离子、分子的信息.运用统计学方法对 Ca,Na,K,Fe,Al,Mg 六种元素典型谱线强度做了分析、比较.实验结果表明,苹果中 Ca,Fe 的含量均低于草莓和猕猴桃,而 Na 和 K 的含量高于其他两种水果;草莓中

Na 报道的 4%—20% 范围内,而草莓和猕猴桃的 RSD 均比较高,猕猴桃中 Al 的 RSD 达到了 62.56%.对比这三种水果样品的特点可以发现,草莓以及猕猴桃的切片样品中,不但有果肉,还包括籽、膜等,而苹果的切片样品基本都是果肉.由此,本文分析实验结果的 RSD 较大,一方面可能由于水果样品的各部分(例如果肉和种籽)之间微量元素含量有较大差别.本实验中还没有对样品做精细划分选取,分别研究,而只将其作为一个整体测量.对于实际应用中的快速分析很有好处,但是必然引起 RSD 的增大.再者激光脉冲的变化导致等离子体性质的变化,也使得元素信号强度发生改变等,造成 RSD 增大^[6,10].进一步的研究需要更精细的选取样品,改变激光聚焦条件^[10],寻找最佳激光能量点等多方面开展改进,提高 LIBS 技术应用于植物样品检测的精度.统计性、重复性较差是应用 LIBS 技术对生物样品中微量元素做定量分析的困难之一^[17],也是目前 LIBS 研究的一个重要内容,仍需进行更深入的研究.

的 Mg 的含量高于苹果和猕猴桃,Al 的含量也略高一些,猕猴桃中 Fe,Ca 的含量为三种水果中最高的;三种水果中 K 的含量相差不大.实验结果还表明,运用 LIBS 技术结合统计学的方法分析 LIBS 光谱,可以快速分析植物样品中微量元素相对含量,是食品安全检测的一个新手段.

特别感谢法国里昂第一大学离子与分子光谱实验室及华东师范大学国家精密光谱重点实验室教授靳进对开展本实验工作的指导.同时,也感谢兰州科近真空冻干技术有限公司提供的真空冻干水果样品.

- [1] Li X P , Li L H , Zhang J S 2005 *Modern Instruments* **2** 27 (in Chinese) [李秀萍、李丽华、张金生 2005 现代仪器 **2** 27]
- [2] Li S B 2006 *Chinese Journal Spectroscopy Laboratory* **23** 1194 (in Chinese) [李淑斌 2006 光谱实验室 **23** 1194]
- [3] Fan W X , Li X Z 2005 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **25** 1714 (in Chinese) [范文秀、李新峥 2005 光谱学与光谱分析 **25** 1714]
- [4] Munson C A , DeLucia Jr F C , Piehler T , McNesby K L , Miziolek A W 2005 *Spectrochimica Acta Part B* **60** 1217
- [5] Baudelet M , Yu J , Jovelet J , Wolf J-P , Amodeo T , Fréjafon E , Laloi P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 163903-1
- [6] Mohamed W T Y 2007 *Optics & Laser Technology* **40** 30
- [7] Cui Z F , Zhang X Y , Yao G X , Wang X L , Xu X S , Zheng X F , Feng E Y , Ji X H 2006 *Acta Phys. Sin* **55** 4506 (in Chinese) [崔执凤、张先、姚关心、汪小丽、许新胜、郑贤锋、凤尔银、季学韩 2006 物理学报 **55** 4506]
- [8] Babushok V , DeLucia Jr F C , Dagdigian P J , Miziolek A W 2005 *Spectrochimica Acta Part B* **60** 926
- [9] Tognoni E , Palleschi V , Corsi , Cristoforetti G 2002 *Spectrochimica Acta Part B* **57** 1115
- [10] Aragon C , Aguilera J A , Penalba F 1999 *Appl. Spectroscop.* **53** 1259
- [11] Baudelet M , Guyon L , Yu J , Wolf J-P 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 084701-1
- [12] Myriam B , Hao Z Q , Baudelet M , Yu J , Zhang Z , Zhang J 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 3466
- [13] NIST http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [14] Samuels A C , DeLucia Jr F C , McNesby K L , Miziolek A W 2003 *Appl. Opt.* **42** 6205
- [15] Baudelet M , Guyon L , Yu J , Wolf J-P , Amodeo T , Fréjafon E , Laloi P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 063901-1
- [16] Morel S , Leone N , Adam P , Amouroux J 2003 *Appl. Opt.* **42** 6184
- [17] Miziolek A W , Palleschi V , Schechter I 2006 *Laser-induced Breakdown Spectroscopy : Fundamentals and Applications* (New York : Cambridge University Press) p282—283

Application of laser-induced breakdown spectroscopy in analyzing microelements in three kinds of fruit samples *

Zhang Da-Cheng^{1,2)†} Ma Xin-Wen¹⁾ Zhu Xiao-Long¹⁾ Li Bin^{1,2)} Zu Kai-Ling¹⁾

¹⁾ Institute of Modern Physics , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000 , China)

²⁾ Graduate University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

(Received 4 January 2008 ; revised manuscript received 8 April 2008)

Abstract

It is a relatively new task to apply the laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS) to plant samples . To apply LIBS technique in the field related to foodstuff safety , we have done primary experiments using three kinds of fruit samples prepared by vacuum freeze-dried technique using the technique of discriminated LIBS spectra . The relative contents of six trace elements Ca , Na , K , Fe , Al and Mg in the samples were analyzed . By comparison we found that in apple samples the relative content of Na is the highest and the relative content of Ca is the lowest , and the contents of K , Fe , Mn , Mg are different for different fruit samples . Experiment results showed that LIBS technique is a valid means for measuring and comparing the content of trace elements in plant samples .

Keywords : laser-induced breakdown spectroscopy , plasma , plant sample , microelement

PACC : 4260K , 5250J , 9575F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10605034).

† E-mail : dch-zhang@impcas.ac.cn