

激光诱导击穿光谱结合偏最小二乘法定量 分析脐橙中 Cd 含量*

张旭 姚明印 刘木华†

(江西农业大学工学院, 生物光电与应用重点实验室, 南昌 330045)

(2012年8月9日收到; 2012年9月19日收到修改稿)

基于激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术对赣南脐橙中 Cd 元素进行定量分析. 利用 LIBS 获取样品中 Cd 元素的特征谱线信息, 并结合原子吸收分光光度计测量样品中 Cd 元素的真实含量. 采用五点平滑法和中心化法对样品光谱数据进行预处理, 基于偏最小二乘法 (PLS) 对其中的 39 个样品建立 Cd 元素的定量分析模型, 在该模型的基础上预测另外 13 个样品的 Cd 含量, 并对 PLS 模型进行对比验证. PLS 模型中拟合曲线的相关系数为 0.9806, 12 个样品的验证结果的相对误差为 10.94%. 研究结果表明, 激光诱导击穿光谱技术能够准确的检测农产品中重金属含量, 为农产品的安全检测提供技术方法.

关键词: 激光诱导击穿光谱, Cd, 定量分析, 偏最小二乘法

PACS: 42.62.Fi, 52.50.Jm, 32.90.+a

DOI: 10.7498/aps.62.044211

1 引言

脐橙以其营养丰富、色泽鲜艳等特点, 深受人们喜爱. 其中赣南脐橙品质优良、果大形正、肉质脆嫩、风味浓香, 是我国产销最大的脐橙, 受到国内外的高度评价, 也给当地带来了巨大的经济效益. 但随着工业污染的加剧, 尤其是电池、冶炼及橡胶等污染较严重的工业, 其污染物中含有大量有毒重金属镉 (Cd), 未经处理的污染物大量排放到环境中, 严重污染植物生长所必须的土壤、水和空气等环境. 随着植物的不断生长, 有毒的 Cd 元素通过水、土壤和空气的吸收进入果实中, 给人类健康带来危害. Cd 元素进入人体后影响肝、肾脏等器官的功能, 导致骨质疏松和软化, 甚至会诱发肾脏发生癌变, 致人死亡^[1-3]. 因此, 快速灵敏的检测出脐橙中 Cd 含量用以防止污染严重的脐橙进入市场而影响人体健康具有非常重要的意义.

目前检测农产品重金属元素 Cd 的主要方法

有原子吸收光谱法 (atomic absorption spectroscopy, AAS)、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)、原子荧光光谱 (atomic fluorescence spectrometry, AFS)^[4-6] 等. 由于用光谱法和质谱法检测样品时, 前处理时间长且复杂, 无法实现实时、在线、原位和快速检测. 激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 技术是近几十年发展起来的一种光谱检测技术. 其基本原理是: 一束高能脉冲激光经聚焦透镜聚焦到样品上, 在激光能量密度高于样品的击穿阈值时, 样品表面将电离产生大量激光诱导等离子体, 其中等离子体主要有分子、原子和离子组成, 并发射出不同频率的光子, 用光纤将各波段的光谱收集并传输到光谱仪中, 利用不同元素产生不同波长的谱线这一特性, 再用计算机进行定性及定量分析各种元素^[7-9]. 由于 LIBS 具有快速、实时、非接触式、多元素同时检测等特点^[10-13],

* 国家自然科学基金 (批准号: 30972052)、新世纪优秀人才支持计划 (批准号: 090168) 和江西省主要学科学术带头人培养计划 (批准号: 09003900) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: suikelmh@sohu.com

并且 LIBS 技术无需样品前处理, 装置系统操作简单快捷, 且不受检测对象的约束, 目前该技术越来越广泛的用于液体、固体以及气体的物质成分检测 [14–16].

LIBS 技术应用的关键在于检测物质中元素成分及含量信息, 提高精度和稳定性已成为 LIBS 技术急需突破的重要问题, 而目前最为普遍的 LIBS 定量分析方法为利用元素真实浓度和特征波长的光谱强度建立相应的关系 [17,18]. 但是 LIBS 技术中的基体效应和自吸收现象在很大程度上影响到定量分析的精度和稳定性. 对于基体复杂的样品, 单纯的强度 - 浓度定标法难以满足要求. 为此, 研究出合理的数据预处理方法来建立定量检测模型对 LIBS 技术的运用具有非常重要的作用. 本文将运用合理的数据预处理方法和偏最小二乘法 (PLS) 建立赣南脐橙中 Cd 含量的定量分析模型.

2 实验装置

LIBS 实验装置如图 1 所示. 主要有以下几部分组成: 激光光源为调 Q 纳秒级 Nd:YAG 1064

nm 激光器 (BeamTech, Nimma-200, China), 激光脉冲宽度为 8 ns, 单脉冲最高能量可以达到 200 mJ, 发散角不大于 1 mrad, 光束直径 6 mm; 使用 DG535 数字脉冲信号发生器 (Stanford research systems, USA) 控制激光脉冲与光谱采集之间的延迟时间; 高精度八通道光纤光谱仪 (AvaSpec-2048F T-8RM, Netherlands) 收集光谱, 其光谱范围为 200—1050 nm, 每个通道覆盖的波长分别为 200—317, 315—417, 415—499, 497—565, 563—673, 671—750, 748—931, 929—1050 nm, 最小分辨率达到 0.07 nm, 光谱仪内置增强型电荷耦合器件 (CCD, 累加次数 20 次, 曝光时间 0.05 s, 增益 200, 门宽 2.0 μ s); 系统中使用两块直径为 30 mm, 焦距为 100 mm 的平凸透镜; 检测时样品被放置在旋转位移台上 (SC300-1A, 卓立汉光仪器有限公司, 北京), 使样品实现转动, 以防止样品被局部灼伤.

由于 LIBS 检测样品受到诸如激光能量、延迟时间、积分时间、扫描次数、环境等因素的影响, 需要对试验条件进行优化. 研究小组在前期的工作中已经对激光能量和延迟时间做了参数优化, 本实验基于优化的参数进行 LIBS 检测 Cd 初步研究.

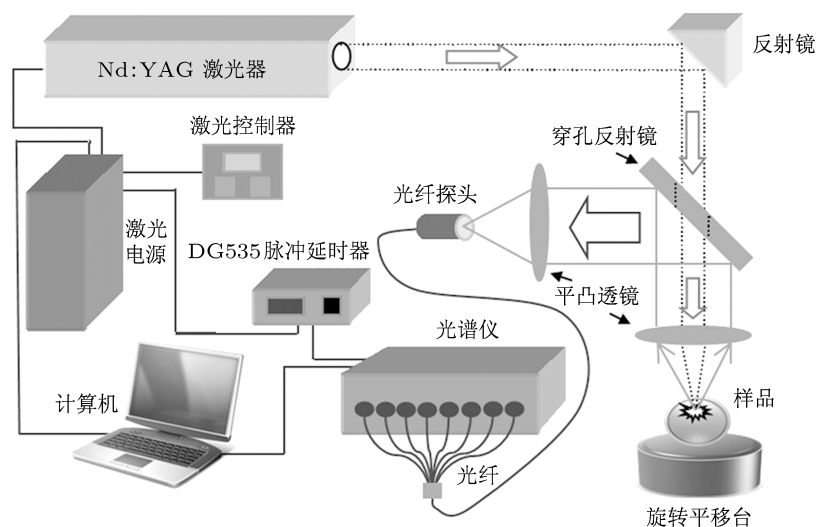


图 1 LIBS 试验装置示意图

3 样品处理与检测

3.1 样品处理

实验所用脐橙样品采摘自信丰县, 由于脐橙产地优良, 为了验证 LIBS 检测的脐橙中重金属元素效果及可行性, 需要对样品进行实验室污染处理. 采用 CdCl_2 (天津市永大化学试剂开发中心, 纯度

99.0%) 配制浓度范围在 100—4000 $\mu\text{g/mL}$ 的 52 个不同浓度的 Cd 溶液, 在配制的每个溶液中分别放入一个赣南脐橙样品进行浸泡, 48 h 后将其逐个取出, 并用超纯水多次冲洗样品表面, 消除样品表面残留的 Cd 溶液对样品中 Cd 的真实含量的影响. 由于样品表面水分将影响 LIBS 光谱质量, 所以将样品先在常温空气中自然风干.

3.2 样品 LIBS 检测

利用本实验室自主搭建的 LIBS 检测装置平台, 在自然大气环境下, 将浸泡污染后的赣南脐橙样品放置在旋转平台上, 并实现匀速旋转, 可以达到消除样品不均性造成的误差, 以及避免激光重复作用在同一点上而导致样品表面部分被灼伤的现象. 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 Cd 元素的谱线位置, 试验对配置的 Cd 溶液和脐橙样品进行 LIBS 信号采集, 如图 2(a) 和 (b) 所示, 根据美国 NIST 原子数据库, 在波长范围为 210—231 nm 之间有三个明显的 Cd 元素的特征波长, 分别为离子线 Cd II 214.441 nm, 离子线 Cd II 226.502 nm, 原子线 Cd I 228.802 nm, 无论是 Cd 元素的原子谱线还是离子谱线的信息都能准确反映出 Cd 元素的存在及其浓度.

3.3 样品真实浓度检测

为了获取 52 个样品中 Cd 元素的真实浓度, 用湿法消解法对每个样品取部分进行消解处理, 然后在原子吸收分光光度计仪器上测量得到每个样品中 Cd 元素的真实浓度. 湿法消解及原子吸收分光光度计测量的具体过程如下: 对每个样品, 用电子天平称取激光击打位置的脐橙 2.0 g, 放入 150 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 优级纯硝酸, 然后置于可调电热板上进行加热. 随着消解液温度的升高, 蒸发速度不断加大, 当消解液减少到只有 10 mL 左右

时, 观察其状态, 如颜色仍较深或有未分解物, 将锥形瓶取下待冷却, 然后补加 5 mL 优级纯硝酸. 如此反复观察及补加, 直到消解液为浅黄色或无色, 接着加入 1 mL 高氯酸, 加热至冒白烟, 便取下冷却. 为了符合原子吸收分光光度计的最佳检测条件, 用 5% 硝酸冲洗 52 个锥形瓶, 并分别定容至 50 mL 定量瓶中, 接着利用原子吸收分光光度计进行测量, 得到如表 1 所示的 52 个样品中 Cd 元素的实际含量.

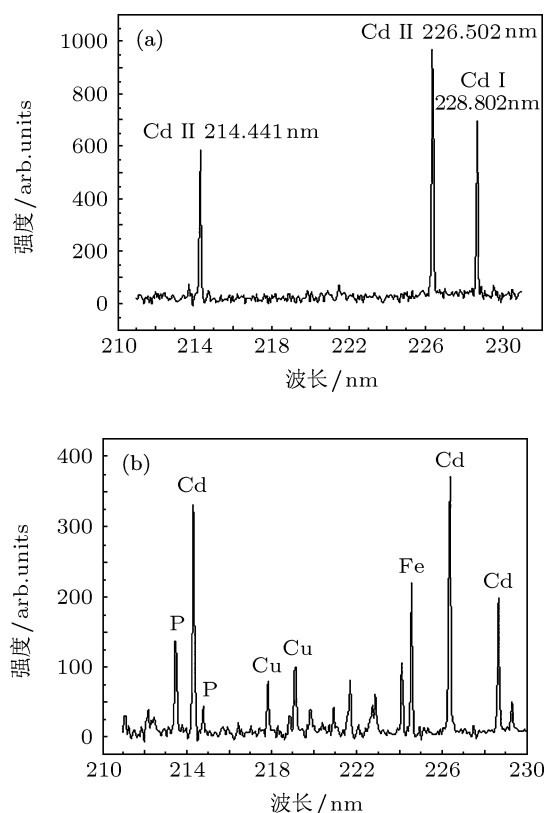


图2 波长 210—231 nm 范围 Cd 特征谱线 (a) 纯 Cd 溶液; (b) 脐橙样品

表1 样品中 Cd 实际含量

样品编号	Cd 实际含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	样品编号	Cd 实际含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	样品编号	Cd 实际含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	样品编号	Cd 实际含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
1	2.497	14	12.281	27	39.534	40	103.189
2	2.645	15	12.317	28	41.123	41	108.562
3	3.058	16	13.421	9	48.688	42	118.696
4	5.027	17	13.976	30	49.002	43	119.214
5	5.138	18	16.066	31	50.911	44	155.190
6	6.286	19	16.855	32	51.060	45	160.410
7	8.218	20	18.980	33	53.672	46	174.667
8	8.434	21	20.763	34	54.066	47	267.748
9	8.683	22	23.135	35	54.621	48	306.190
10	10.864	23	23.770	36	61.971	49	331.461
11	10.925	24	27.513	37	65.201	50	360.145
12	11.194	25	27.513	38	68.616	51	371.920
13	11.713	26	29.872	39	88.597	52	382.815

4 实验结果与分析

4.1 光谱数据预处理

将 52 个样品分成 A, B 两组, 其中 A 组由 13 个样品组成, 样品号是根据方程: $Y = 4X + 3$, 其中 Y 为样品号, X 依次取 0—12, 其余 39 个样品组成 B 组. 用 B 组数据来建立 PLS 模型, A 组数据用于模型验证. 由于影响 LIBS 质量的因素较多, 如样品表面平整度、系统参数、光谱噪声等因素的影响, 其中光谱数据中噪声对特征信号的影响很大, 所以降低噪声带来的影响是定量检测准确性的关键. 本文使用五点平滑法来处理光谱数据, 从而使得光谱数据具有更好的规律性, 并可以减小噪声和误差给定量分析带来的负面影响. 五点平滑法计算过程为假设五个相邻数据点横坐标分别为 $x = -2, -1, 0, 1, 2$, 那么根据五点平滑公式:

$$\bar{y} = \frac{-3y_{-2} + 12y_{-1} + 17y_0 + 12y_1 - 3y_2}{35},$$

其中 \bar{y} 就是 y_0 平滑后的校正值, $y_{-2}, y_{-1}, y_0, y_1, y_2$ 分别为相邻五个数据点纵坐标, 即 LIBS 强度值.

经过平滑处理后, LIBS 装置系统及环境因素带来的噪声和误差得到了减弱, 但是 LIBS 光谱容易产生光谱曲线漂移现象, 导致整个系统无法得到理想的稳定性, 然而稳定性也是检验 LIBS 系统定量检测物质元素重要的标准之一. 为了进一步获得更好的 PLS 模型所需的数据, 解决光谱漂移导致定量分析的不稳定性, 在数据平滑处理后, 再用数据中心化预处理进行优化处理. 如图 3 所示, 其中图 3(a) 为未经平滑处理和中心化处理的平均强度光谱图, 图 3(b) 为经过平滑处理和中心化处理的平均强度光谱图, 对比图 3(a) 和 (b), 显示出经过平滑和中心化预处理的光谱噪声明显要低于未经处理的光谱噪声.

4.2 PLS 建模及模型验证

当样品量较多的情况时, 由于环境带来的误差、光谱噪声等一系列影响, 用常规的赛伯-罗马金公式对特征谱线强度与元素浓度进行线性拟合, 无法得到线性关系很强的拟合结果. 为了实现准确的对赣南脐橙中 Cd 元素的定量检测, 采用 PLS 建立模型并进行定量分析. 图 4 所示为 LIBS 预测浓度与 AAS 检测浓度的 PLS 拟合曲线模型, 拟合所使用的数据为 B 组的 39 个样品数据, 拟合得到的

定标曲线相关系数为 0.9806, 表明定标样品的参考浓度和 LIBS 预测浓度具有良好的拟合关系.

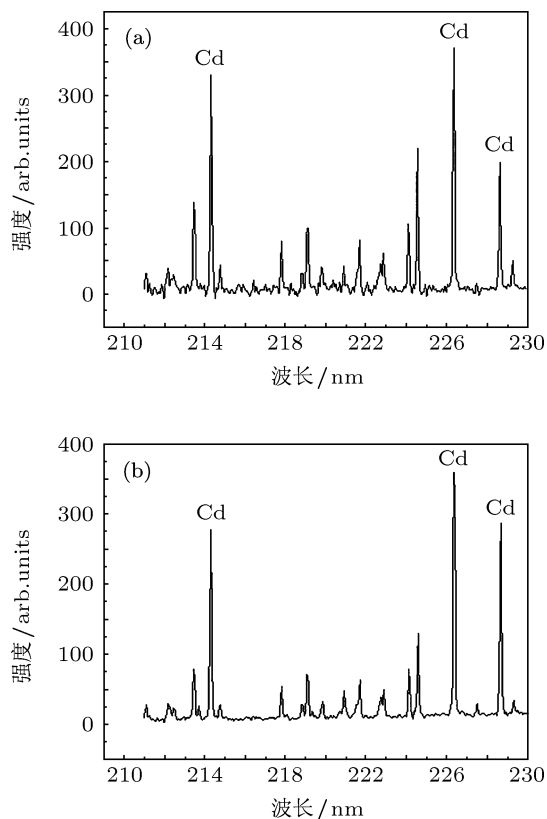


图 3 LIBS 光谱数据预处理前后对比 (a) 预处理前; (b) 预处理后

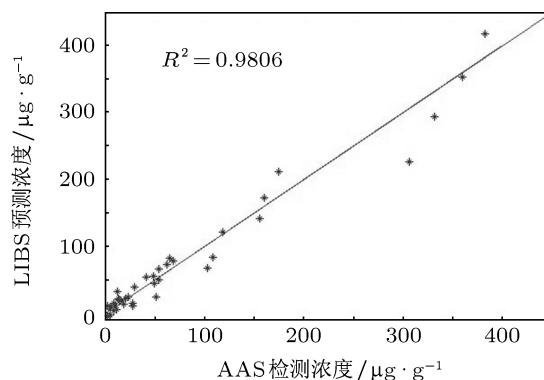


图 4 LIBS 预测浓度与 AAS 检测浓度的 PLS 拟合曲线

根据上述的定量模型, 对 A 组样品进行浓度预测, 将光谱数据代入到 PLS 定量模型, 计算得到预测样品中的 Cd 元素 LIBS 预测浓度、相对误差 (如表 2 所示). 表 2 显示的相对误差中, 1 号样品由于 Cd 的实际浓度非常小, 预测的浓度微小的偏差就会带来较大的相对误差, 除去 1 号样品, 其他 12 个样品的平均相对误差为 10.94%.

表2 预测样品中的 Cd 的浓度信息

样品编号	Cd 实际浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cd 预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/%
1	3.058	5.060	65.47
2	8.218	9.602	16.84
3	10.930	8.690	20.49
4	12.320	9.189	25.41
5	16.860	17.580	4.27
6	23.770	23.550	0.93
7	39.530	37.730	4.55
8	50.910	44.540	12.51
9	54.620	47.100	13.77
10	88.600	75.430	14.86
11	119.200	133.100	11.66
12	267.700	235.900	11.88
13	371.900	352.900	5.11

4.3 检测限及灵敏度预测

对于一种检测技术来说,检测限及其灵敏度是相当重要的参数.计算 LIBS 技术检测限的方法一般都采用 $\text{LOD} = \frac{3S_b}{S}$ [19],但是此计算方法适用于以浓度和光谱强度来建立定标曲线的方式进行定量分析.由于本文的研究方法不同,因此不能使用这个常规的计算检测限公式.针对本文提出的 PLS 定标方法,为了初步估计检测限,拟分析低浓度的样品,将 1 号和 2 号样品在 PLS 模型中进行预测,得到的预测浓度分别为 -5.314 和 $11.5 \mu\text{g/g}$,完全偏离了真实浓度.结合 3 号样品的预测结果,可以初步确定 LIBS 技术结合 PLS 对脐橙中 Cd 元素的定量分析检测限为 $3 \mu\text{g/g}$ 左右.由于实验仅对激光能量和延迟时间做了优化,影响 LIBS 检测效果的因素有很多,因此,实验检测限虽然没有达到国家对水果重金属元素控制标准,但实验结果充分体

现了 LIBS 技术对检测农产品中重金属元素的可行性,有很大的发展空间,未来的研究重点将致力于降低 LIBS 检测限上.

为了初步探测 LIBS 检测装置的灵敏度,取浓度相近的 7, 8, 9 和 10, 11 号两组样品,对样品的 LIBS 信号强度进行分析.结果显示,10, 11 号样品浓度间隔为 $0.061 \mu\text{g/g}$, LIBS 信号强度间隔 13 个数点,其他浓度相近的样品有相似的结果.说明该 LIBS 装置在检测相近浓度的样品时,LIBS 信号强度在明显的可观测范围内.由于 LIBS 检测装置所采用的激光器、光谱仪、光纤探头、透镜等关键部件的灵敏度不断在提高,采用高灵敏度的装置,对 LIBS 检测灵敏度的提升空间很大.

5 结论

利用 LIBS 检测装置获取经污染处理的脐橙样品中 Cd 元素的强度与谱线位置信息,结合五点平滑法和中心化法对样品光谱数据进行预处理,得到优化的光谱强度信息.使用原子分光光度计测量样品中 Cd 含量作为参考浓度,基于 PLS 对其中的 39 个样品建立 Cd 元素的定量分析模型,再用该模型预测另外 13 个样品的 Cd 含量.对 PLS 模型进行对比验证发现,PLS 模型中拟合曲线的相关系数为 0.9806,12 个样品的验证结果的相对误差为 10.94%,并初步估计检测限为 $3 \mu\text{g/g}$ 左右.随着 LIBS 检测仪器灵敏度的提高及实验条件的不断优化,检测的灵敏度、稳定性和精确度将会大大改善.本研究结果表明,激光诱导击穿光谱技术能够无损、无需样品前处理、准确的检测农产品中重金属含量,为农产品安全检测提供了技术方法,也为将来设计研究便捷式 LIBS 装置实现现场快速高效检测提供支持.

- [1] Diao S Y, Zhang L Z, Yuan H 2005 *Progress in Veterinary Medicine* **26** 49 (in Chinese) [刁书永, 张立志, 袁慧 2005 动物医学进展 **26** 49]
- [2] Teng D Z, He Z S 2012 *Studies of Trace Elements and Health* **29** 51 (in Chinese) [腾德智, 何作顺 2012 微量元素与健康研究 **29** 51]
- [3] Ball A L, Borgmann U, Dixon D G 2006 *Environ. Toxicol. Chem.* **25** 2526
- [4] Elekes C C, Dumitriu I, Busuioc G, Iliescu N S 2010 *Environ. Sci. Pollut. R* **17** 1230
- [5] Millour S, Noel L, Kadar A, Chekri R, Vastel C, Guerin T 2011 *J. Food Compos. Anal.* **24** 111

- [6] Zhang W B, Su Z F, Chu X F, Yang X A 2010 *Talanta* **80** 2106
- [7] Sun D X, Su M G, Dong C Z, Wang X L, Zhang D C, Ma X W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4571 (in Chinese) [孙对兄, 苏茂根, 董晨钟, 王向丽, 张大成, 马新文 2010 物理学报 **59** 4571]
- [8] Sirven J B, Bousquet B, Canioni L, Sarger L, Tellier S, Gautier M P, Hecho I L 2006 *Anal. Bioanal. Chem.* **385** 256
- [9] Lu Y Z, Wang J S, Li W L, Zheng J J 2009 *Chin. J. Lasers* **36** 2109 (in Chinese) [陆运章, 汪家升, 李威霖, 郑剑杰 2009 中国激光 **36** 2109]
- [10] Jiang J, Li G, Li R H, Chen Y Q 2011 *High Power Laser and Particle Beams* **23** 2528 (in Chinese) [姜杰, 李关, 李润华, 陈钰琦 2011 强激

- 光与粒子束 23 2528]
- [11] Lucia F C D J, Gottfried J L 2011 *Mater. Today* **14** 274
- [12] Barbaferi M, Pini R, Ciucci A, Tassi E 2011 *Chem. Ecol.* **27** 161
- [13] Harmon R S, Lucia F C D, Miziolek A W, McNesby K L, Walters R A, French P D 2005 *Geochem.: Explor. Environ. Anal.* **5** 21
- [14] Sarkar A, Aggarwal S K, Sasibhusan K, Alamelu D 2010 *Microchim. Acta* **168** 65
- [15] Haider A F M Y, Khan Z H 2012 *Opt. Laser Technol.* **44** 1654
- [16] Li P Y 2009 *M. S. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [李鹏艳 2009 硕士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [17] Lu C P, Liu W Q, Zhao N J, Liu L T, Chen D, Zhang Y J, Liu J G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 045206 (in Chinese) [鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 刘立拓, 陈东, 张玉钧, 刘建国 2011 物理学报 **60** 045206]
- [18] Lin Z X, Li J, Liu L M, Wu J Q 2009 *High Power Laser and Particle Beams* **21** 817 (in Chinese) [林兆祥, 李捷, 刘林美, 吴金泉 2009 强激光与粒子束 **21** 817]
- [19] Zhang X, Yao M Y, Liu M H, Lin Y Z 2012 *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis* **34** 187 (in Chinese) [张旭, 姚明印, 刘木华, 林永增 2012 江西农业大学学报 **34** 187]

Quantitative analysis of cadmium in navel orange by laser-induced breakdown spectroscopy combined with partial least squares*

Zhang Xu Yao Ming-Yin Liu Mu-Hua[†]

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

(Received 9 August 2012; revised manuscript received 19 September 2012)

Abstract

The navel orange is analysed quantitatively for cadmium by laser-induced breakdown spectroscopy. The laser-induced breakdown spectroscopy is used to obtain the characteristic spectrum of Cd in sample. The concentration of sample is detected as a reference concentration by atomic absorption spectrophotometer. The partial least squares method is applied to the data of 39 samples which are preprocessed by combining the five smoothing formula and centerization method to establish quantitative analysis of cadmium model. Other 13 samples are used to be compared with the results from the quantitative analysis model. In this model, the correlation coefficient of fitting curve is 0.9806 and the relative error of 12 samples is 10.94 percent. The research results show that laser-induced breakdown spectroscopy can nondestructively and accurately detect heavy metals in agricultural products without preparing any sample and provides a technology for the safety of agricultural products.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, Cd, quantitative analysis, partial least squares

PACS: 42.62.Fi, 52.50.Jm, 32.90.+a

DOI: 10.7498/aps.62.044211

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 30972052), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. 090168), and the Jiangxi Provincial Foundation for Leaders of Disciplines in Science, China (Grant No. 09003900).

[†] Corresponding author. E-mail: suikelmh@sohu.com