

基于多元定标法的脐橙Pb元素激光诱导 击穿光谱定量分析*

陈添兵 姚明印 刘木华 林永增 黎文兵 郑美兰 周华茂†

(江西农业大学工学院, 江西省高校生物光电及应用重点实验室, 南昌 330045)

(2013年11月18日收到; 2014年1月10日收到修改稿)

建立了利用激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术分析脐橙中Pb含量的多元线性回归定量分析模型. 选用脐橙中Ca II 393.37 nm与Ca II 396.84 nm特征谱线强度之和、Pb I 405.78 nm特征谱线强度、在405.03—405.96 nm范围内Pb元素的谱线积分强度作为自变量, 得到了回归关联式, 通过方差分析和回归统计验证了关联式的可行性. 结果表明, 多元线性回归模型预测值与原子吸收光谱法检测值之间的相对误差最大值为12.99%, 平均值为4.87%, 并且利用这两种方法得到的结果拟合效果很好, 拟合度达到0.995. 这说明多变量的定标法能比较充分地利用光谱中的信息, 降低基体效应的影响, 从而提高LIBS定量分析的精确度, 并对LIBS技术进一步应用于水果中重金属元素的定量检测提供了实验指导.

关键词: 激光诱导击穿光谱, 脐橙, 重金属, 多元线性回归**PACS:** 42.62.Fi, 52.50.Jm, 32.90.+a**DOI:** 10.7498/aps.63.104213

1 引言

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术是一种通过探测激光等离子体信号来获取物质成分或浓度的光谱分析技术, 该技术是利用脉冲激光器产生的高功率激光束聚焦到样品表面产生等离子体, 并使用光纤光谱仪收集被等离子体激发的原子所发射的光谱, 通过对光谱波长的分析可获得样品中的所有元素种类及其含量信息, 进而可以对物质进行定性或定量分析^[1]. LIBS技术因具有快速检测、样品无须复杂预处理、多元素实时分析等优点, 已经被广泛应用于土壤污染^[2,3]、水体污染^[4,5]、煤燃烧^[6]、合金^[7,8]等测量领域. 王春龙等^[9]基于支持向量机回归模型, 对水体重金属LIBS进行了定量分析研究, 得出Pb含量和Cu含量的平均相对标准偏差分别为6.4361%和6.9291%, 平均相对误差分别为1.6765%和1.2478%. 孙兰香等^[10]采用多元二次

非线性定标方法测定合金中Mn和Si的含量, 明显提高了LIBS定量分析的重复性和准确度. 刘立拓等^[11]基于人工神经网络的LIBS技术对土壤中重金属Cr含量进行检测分析, 所预测的相对标准偏差和相对误差均优于利用传统的定标曲线法得到的结果. Wang等^[12]利用基于偏最小二乘(PLS)法的非线性多变量主导因素模型对黄铜合金进行分析, 预测标准差和标准误差分别为1.97%和1.05%, 相关系数可达到0.999. 董美蓉等^[13]采用多元校正分析方法对煤粉碳元素进行了LIBS定量分析, 结果表明回归模型预测值与真实值之间的相对误差在5%以内. 张旭等^[14]采用PLS法对脐橙样品中的Cd元素进行了定量分析, 实验表明12个样品的分析结果的相对误差为10.94%. 由于LIBS技术容易受基体效应等因素的影响, 因此在LIBS技术定量分析过程中, 国内外学者基本不停留在单因素曲线定标的拟合阶段, 而是结合人工网络或PLS法等

* 国家自然科学基金 (批准号: 31271612)、江西省教育厅科技计划 (批准号: CJJ12249) 和江西省学术带头人计划 (批准号: 09004004) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhm_77@163.com

多因素定标方法, 可见LIBS技术的发展迫切需要稳定可靠的定量分析方法.

脐橙营养丰富, 含有人体所必需的各类营养成分, 深受人们的喜爱. 赣南脐橙产于江西省赣南地区, 是我国产销量最大的脐橙, 经济效益也非常可观. 然而随着工业的不断发展, 工厂废气、废水、废渣的排放, 其中一些重金属会对植物生长所需的土壤、水和空气造成污染, 从而给人类健康带来危害. 目前农产品中微量元素的测量主要应用原子吸收光谱(AAS)法^[15]、电子耦合等离子体原子发射光谱法^[16]等, 虽然这些化学方法具有检测限低、灵敏度高等优点, 但样品预处理过程相当繁琐, 耗时耗力, 不能实现在线实时检测. 因此, 为了防止污染严重的脐橙进入市场, 对脐橙中重金属含量进行快速检测具有重大的意义.

本文选用赣南脐橙中Pb元素为研究对象, 在相同的实验条件下对脐橙样品进行LIBS实验. 采用多变量的分析方法, 建立了适用于LIBS技术检测的多元线性回归模型, 实现了水果中微量元素的LIBS快速定量分析.

2 实验装置

本文LIBS系统实验装置如图1所示, 脐橙样品放置于旋转移动平台上匀速旋转, 以保证样品测量的均匀性和稳定性, 采用卓立汉光公司生产的SC300-1A型电移台控制箱驱动旋转台. 激光光源采用BeamTech公司生产的Nimma-200型调Q脉冲Nd:YAG激光器, 单脉冲激光能量最高为200 mJ, 输出波长为1064 nm, 脉冲宽度为8 ns, 频率为2 Hz. 激光束通过焦距为100 mm的聚焦透镜聚焦到样品表面产生瞬间高温等离子体, 等离子体信号再经过透镜折射到光纤探头后传入八通道光纤光谱仪进行分光和探测. 荷兰爱万提斯公司生产的AvaSpec-2048型八通道光纤光谱仪的探测范围为200—1050 nm, 覆盖了200—317 nm, 315—417 nm, 415—499 nm, 497—565 nm, 563—673 nm, 671—750 nm, 748—931 nm, 929—1050 nm光谱波段, 相应的分辨率分别达到了0.09, 0.07, 0.06, 0.08, 0.08, 0.12, 0.13和0.11 nm, 光谱仪内部集成了2048像素的电荷耦合元件探测器. 斯坦福研究系统公司生产的DG535型数字式延迟脉冲发生器为激光器和光谱仪提供

精准外触发信号.

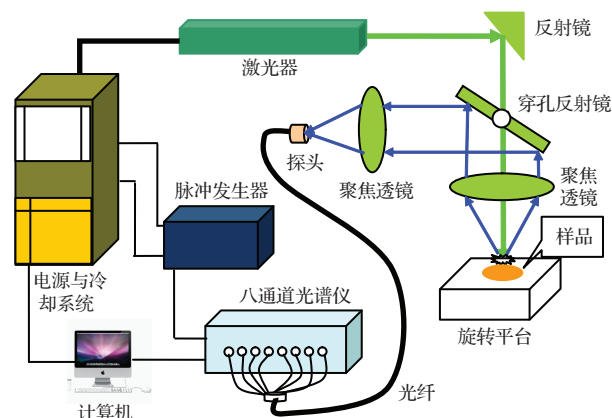


图1 LIBS系统实验装置示意图

3 样品制备及检测

3.1 样品制备

实验样品是采摘于赣南地区信丰县的赣南脐橙, 由于产地优良, 脐橙的含Pb量一般极少, 为了验证LIBS技术检测脐橙中重金属Pb元素的效果及可行性, 对脐橙进行实验室污染处理. 首先挑选8个形状大小相当的脐橙并编号为样品1—样品8, 用去离子水清洗其表面以去除杂质, 再将这脐橙分别浸泡于用硝酸铅配置的含Pb浓度为100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的溶液中, 48 h后将其取出并用去离子水重复冲洗3次, 以消除样品表面残留的硝酸铅溶液, 待样品自然风干后进行LIBS检测实验.

3.2 LIBS检测

为了提高LIBS检测的稳定性和精确度, 我们对激光能量和延迟时间等参数进行了优化, 得到最佳信噪比的实验参数如下: 激光能量为110 mJ, 重复频率为2 Hz, 延迟时间为1.4 μs , 积分时间为2 ms. 实验时将浸泡污染后的脐橙放置于匀速转动的旋转平台上进行LIBS实验, 以避免激光击打在样品同一点灼伤样品表面而导致聚焦透镜到样品表面的距离改变. 实验得到在200—1050 nm波长范围内脐橙样品的激光等离子体发射光谱图. 为了减小误差, 每个样品进行5次光谱测量, 每次测量是累计40个脉冲记录一组数据. 根据美国国家标准与技术研究院数据库可知, Pb元素的谱线主要分布在280—410 nm之间, 如表1所列. 由表1可

知, Pb I 405.78 nm 谱线发射强度最大. 从图 2 也可以看出, Pb I 405.78 nm 特征谱线比较清晰, 且灵敏度较高. 因此, 本实验选取 Pb I 405.78 nm 特征谱线为分析线.

表 1 Pb 元素的主要发射光谱谱线

波长/nm	发射强度/arb.units
283.30	35000
357.27	35000
363.96	50000
367.15	20000
368.35	70000
373.99	25000
405.78	95000

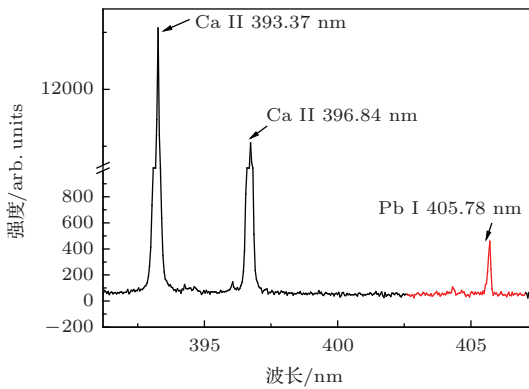


图 2 在 390—410 nm 波长范围内脐橙样品的 LIBS 光谱

3.3 真实浓度检测

为了获取样品的真实浓度, 首先剪取 2 g 脐橙 (LIBS 击打部位), 采用国家标准规定的湿法消解法进行消解, 然后应用 AAS 法对消解液检测. 原子吸收过程中先建立仪器工作标准曲线, 利用 Pb 标准液配制的浓度为 0, 1, 2, 4, 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 溶液在原子吸收分光光度计上进行实验校准, 根据 Pb 元素的吸光度和浓度建立如图 3 所示的标准曲线.

在相同的条件下, 依次将待测溶液进行 AAS 实验, 实验重复 3 次, 将 3 次测量结果取平均得到吸光度平均值, 根据吸光度值和校准曲线可以得到样品中 Pb 元素的实际含量, 结果列于表 2.

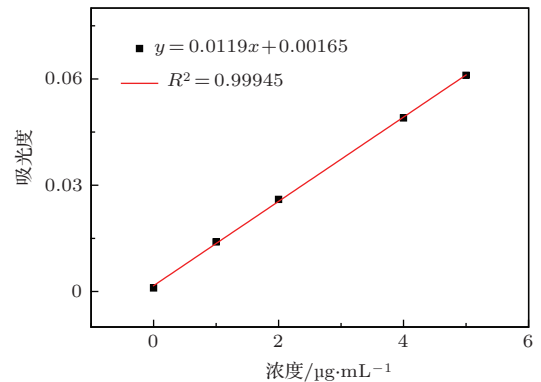


图 3 Pb 元素吸光度与浓度之间的标准曲线

表 2 AAS 法检测样品中 Pb 元素的实际含量

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8
Pb 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	30.56	43.29	61.54	34.81	173.79	58.14	55.98	90.88

4 实验结果及分析

在 LIBS 技术定量分析过程中, 由于激光等离子体容易受激光能量、样品表面特性、基体效应等因素的影响, 为了提高定量分析的准确性, 可利用多元校正的分析方法进行定标.

对于一个多元成分共存的复杂体系, 某一测量信息一般与其他因素有关, 假设因变量为 y , 自变量为 x_1, x_2, \dots, x_n . y_i 为某一测量信息的观测值, 则 y_i 可表示为 [17]

$$y_i = b_0 + b_1x_{i1} + b_2x_{i2} + \dots + b_mx_{im} + \xi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (1)$$

式中, b_0, b_1, \dots, b_m 为回归系数, ξ_i 为残差或剩余, i 为测量次数, m 为变量个数.

在 LIBS 检测过程中, 除了与自身浓度变化有关外, 分析元素特征谱线的变化还受样品中其他基体元素的影响, 可以认为分析元素 k 的浓度 C_k 是样品中某些元素特征光谱强度或积分强度 I_i 的函数, 可表示为 [18]

$$C_k = f(I_1, I_2, I_3, \dots, I_i). \quad (2)$$

本文选取脐橙中的 Pb 元素为分析对象, 脐橙中 Ca 含量较高, 而且 Ca II 393.37 nm, Ca II 396.84 nm 两特征谱线强度较高且与 Pb I 405.78 nm 谱线相邻, 脐橙中 Ca 元素对分析元素 Pb 有较大影响. 因此, 选用 Ca II 393.37 nm 与 Ca II 396.84 nm 特征谱线强度之和、Pb I 405.78 nm 特征谱线强度、在 405.03—405.96 nm 范围内 Pb 元素的谱线积分强度作为自变量. 结合 (1) 和 (2) 式可得到多元线性

回归模型为^[13]

$$C_{Pb} = b_0 + b_1 I_{Pb} + b_2 I_{\Sigma Pb} + b_3 I_{Ca}, \quad (3)$$

式中, C_{Pb} 为分析元素 Pb 的浓度, I_{Pb} , $I_{\Sigma Pb}$, I_{Ca} 分别为 Pb I 405.78 nm 特征谱线强度、在 405.03—405.96 nm 范围内 Pb 元素的谱线积分强度、Ca 元素特征谱线 393.37 与 396.84 nm 的强度之和. 根据回归模型 (3) 式对脐橙中的 Pb 含量进行定量回归分析, 得到回归模型的定标系数依次为 $\{-91.7336, 0.6238, -0.05528, 0.00369\}$, 分析结果列于表 3 和表 4.

由回归分析结果可知, 回归相关系数 $R = 0.998$, 说明拟合效果较好, 并且回归方程的显著性统计量的 P 值为 2.728×10^{-5} , 远小于显著性水平 0.05. I_{Pb} , $I_{\Sigma Pb}$, I_{Ca} 的 t 检验显著性统计量的 P 值分别为 0.000134, 0.003, 0.00748, 均在显著水平 0.05 以下, 说明三个自变量对因变量的影响显著.

所以, 本文所建立的回归模型是可行的. 基于上述结果, 得到的回归方程为

$$C_{Pb} = -91.7336 + 0.6238 I_{Pb} - 0.05528 I_{\Sigma Pb} + 0.00369 I_{Ca}. \quad (4)$$

根据回归方程 (4) 对 8 个脐橙定标样品的 Pb 含量进行回归预测, 并将预测结果与原子吸收分光光度计仪器检测的参考值相对比, 结果如图 4 和表 5 所示. 经对比可知, 回归预测结果与 AAS 法得到的检测值之间的相对误差最大值为 12.99%, 其他均在 7% 以下, 相对误差平均值为 4.87%, 两者之间的绝对误差最大值为 3.97, 绝对误差平均值为 2.41, 并且两种方法得到的结果拟合效果很好, 拟合度 $R^2 = 0.995$. 这说明基于多元线性回归的定量方法能得到较好的测量精度, 适用于 LIBS 技术检测农产品中的微量元素.

表 3 方差分析

	自由度	平方和	方差	F 检验统计值	F 检验 P 值	R
回归分析	3	15052.8	5017.6	347.9397	2.728×10^{-5}	0.998
残差	4	57.683	14.42			

表 4 回归结果分析

	回归系数	系统标准差	t 检验 P 值
b_0	-91.73360	9.58600	0.000666
I_{Pb}	0.62380	0.04300	0.000134
$I_{\Sigma Pb}$	-0.05528	0.00850	0.003000
I_{Ca}	0.00369	0.00073	0.007480

表 5 回归预测值与 AAS 法检测值之间的绝对误差和相对误差

样品编号	AAS 法检测值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	LIBS 技术预测值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	绝对误差	相对误差/%
1	30.56	34.53	3.97	12.99
2	43.29	40.30	2.99	6.90
3	61.54	64.13	2.59	4.20
4	34.81	36.28	1.47	4.22
5	173.79	175.06	1.27	0.73
6	58.14	58.47	0.33	0.56
7	55.98	52.99	2.99	5.34
8	90.88	87.21	3.67	4.03

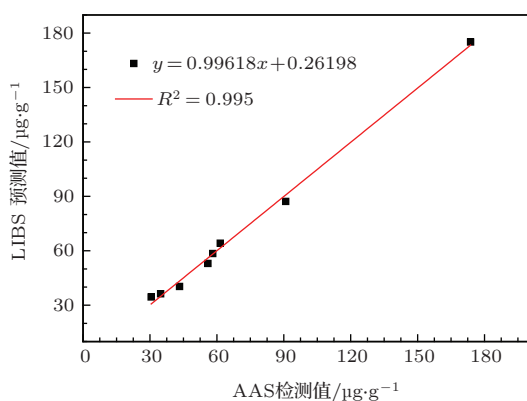


图4 回归预测值与AAS法检测值之间的对比

5 结 论

利用LIBS技术检测农产品时,由于样品的物理特性和化学特性差异较大,以及激光等离子体基体效应对所分析的元素谱线影响较大,所以应用传统定标方法进行定量检测较为困难.结合LIBS技术,本文建立了多元定标线性回归模型,利用该模型对脐橙中Pb元素进行测定.选取Pb I 405.78 nm特征谱线为分析线,并以Pb I 405.78 nm特征谱线强度、在405.03—405.96 nm范围内Pb元素的谱线积分强度、Ca元素特征谱线393.37 nm与特征谱线396.84 nm的强度之和作为多元回归模型的自变量,得到了脐橙中Pb含量定量分析的回归关联式,根据回归关联式得到的计算结果与AAS法得到的检测值之间的相对误差最大值为12.99%,其相对误差平均值为4.87%,并且两种方法得到的结果拟合效果很好,拟合度 $R^2 = 0.995$.采用多元定标法检测农产品中的微量元素能有较好的精度,并具有很好的应用价值.

参考文献

[1] 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]
 [2] Du C, Gao X, Shao Y, Song X W, Zhao Z M, Hao Z Q, Lin J Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 045202 (in Chinese) [杜闯, 高勋, 邵妍, 宋晓伟, 赵振明, 郝作强, 林景全 2013 物理学报 **62** 045202]
 [3] Huang J S, Chen Q L, Zhou W D 2009 *Spectrosc. Spect. Anal.* **29** 3126 (in Chinese) [黄基松, 陈巧玲, 周卫东 2009 光谱学与光谱分析 **29** 3126]

[4] Zhao F, Zhang Q, Xiong W, Rong J B, Li R H 2010 *Environ. Sci. Technol.* **33** 137 (in Chinese) [赵芳, 张谦, 熊威, 容静宝, 李润华 2010 环境科学与技术 **33** 137]
 [5] 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]
 [6] Yao S C, Lu J D, Lu Z M, Xie C L, Li J, Pan S H, Jiang M C, Li P 2009 *Acta Opt. Sin.* **29** 1126 (in Chinese) [姚顺春, 陆继东, 卢志民, 谢承利, 李捷, 潘圣华, 蒋梅城, 李婷 2009 光学学报 **29** 1126]
 [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 2007 *J. Atom. Mol. Phys.* **24** 25 (in Chinese) [崔执凤, 张先焱, 姚关心, 汪小丽, 许新胜, 郑贤锋, 凤尔银, 季学韩 2007 原子与分子物理学报 **24** 25]
 [8] Liu J, Tao H Y, Gao X, Hao Z Q, Lin J Q 2013 *Chin. Phys. B* **22** 044206
 [9] Wang C L, Liu J G, Zhao N J, Ma M J, Wang Y, Hu L, Zhang D H, Yu Y, Meng D S, Zhang W, Liu J, Zhang Y J, Liu W Q 2013 *Acta Opt. Sin.* **33** 033002 (in Chinese) [王春龙, 刘建国, 赵南京, 马明俊, 王寅, 胡丽, 张大海, 余洋, 孟德硕, 章炜, 刘晶, 张玉钧, 刘文清 2013 光学学报 **33** 033002]
 [10] Sun L X, Yu H B, Xin Y, Cong Z B 2010 *Spectrosc. Spect. Anal.* **30** 3186 (in Chinese) [孙兰香, 于海斌, 辛勇, 丛智博 2010 光谱学与光谱分析 **30** 3186]
 [11] Liu L T, Liu J G, Zhao N J, Chen D, Shi H, Wang C L, Zhang Y J, Liu W Q 2011 *Chin. J. Lasers* **38** 115002 (in Chinese) [刘立拓, 刘建国, 赵南京, 陈东, 石焕, 王春龙, 张玉钧, 刘文清 2011 中国激光 **38** 115002]
 [12] Wang Z, Feng J, Li L, Ni W, Li Z 2011 *J. Anal. Atom. Spectrom.* **26** 2175
 [13] Dong M L, Lu J D, Yao S C, Chen K, Li J, Li J Y 2012 *J. Eng. Thermophys.* **33** 175 (in Chinese) [董美蓉, 陆继东, 姚顺春, 陈凯, 李军, 李俊彦 2012 工程热物理学报 **33** 175]
 [14] Zhang X, Yao M Y, Liu M H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 044211 (in Chinese) [张旭, 姚明印, 刘木华 2013 物理学报 **62** 044211]
 [15] Fan W X, Li X Z, Jing R J 2006 *Spectrosc. Spect. Anal.* **26** 567 (in Chinese) [范文秀, 李新崢, 荆瑞俊 2006 光谱学与光谱分析 **26** 567]
 [16] Yao Y, Chen Y, Wang C, Qi J Y, Zhang P, Wang X N 2008 *Food Sci.* **29** 386
 [17] Xu L, Shao X G 2004 *Methods of Chemometrics* (Beijing: Science Press) p40 (in Chinese) [许禄, 邵学广 2004 化学计量学方法 (北京: 科学出版社) 第40页]
 [18] Li Y 2011 *Ph. D. Dissertation* (Qingdao: Ocean University of China) (in Chinese) [李颖 2011 博士学位论文 (青岛: 中国海洋大学)]

Quantitative analysis of laser induced breakdown spectroscopy of Pb in navel orange based on multivariate calibration*

Chen Tian-Bing Yao Ming-Yin Liu Mu-Hua Lin Yong-Zeng
Li Wen-Bing Zheng Mei-Lan Zhou Hua-Mao[†]

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

(Received 18 November 2013; revised manuscript received 10 January 2014)

Abstract

The detection accuracy of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is affected by system parameters, ambient gas, matrix effect, sample morphology, calibration methods etc. Heavy metals in Gannan navel orange are determined by LIBS in our laboratory. The experimental parameters are optimized. In this work, multivariate linear regression model is used to predict the concentration of Pb element in navel oranges. The real concentration of Pb is quantitatively determined by atomic absorb spectroscopy (AAS). The concentration is set as dependent variable, while the intensity of Pb I 405.78 nm, the intensity sum of Ca II 393.37 nm and Ca II 396.84 nm, and the integrated intensity in a range of 405.03–405.96 nm are taken as independent variable. The calibration results indicate that the maximum relative error between the predicted Pb concentration from the multiple linear regression model and the measured one by the AAS is 12.99%, and the average relative error of the samples is 4.87%. And the fitting degree of the results of two methods is 0.995. The result shows that the multivariate calibration method can utilize the information about the spectra and reduce the influence of the matrix effect. The multivariate linear regression model is proved to be feasible in improving the prediction accuracy of LIBS.

Keywords: laser induced breakdown spectroscopy, navel orange, heavy metals, multiple linear regression

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

DOI: 10.7498/aps.63.104213

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 31271612), the Science and Technology Program of Education Bureau of Jiangxi Province, China (Grant No. CJJ12249), and the Science Discipline Leaders Program of Jiangxi Province, China (Grant No. 09004004).

[†] Corresponding author. E-mail: zhm_77@163.com