

共轴双脉冲激光诱导击穿光谱结合双谱线内标法定量分析植物油中的铬

吴宜青 刘津 莫欣欣 孙通 刘木华

Quantitative analysis of chromium in vegetable oil by collinear double pulse laser-induced breakdown spectroscopy combined with dual-line internal standard method

Wu Yi-Qing Liu Jin Mo Xin-Xin Sun Tong Liu Mu-Hua

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 054206 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.054206

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.054206>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

近表面层黏性模量梯度变化的复合平板中激光热弹激发声表面波的传播特性

Propagation characteristics of laser-generated surface acoustic waves in composite plate with gradient changes of near-surface viscous moduli

物理学报.2016, 65(22): 224201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.224201>

浓悬浮液中纳米 SiO₂ 团聚体的渗透率

Permeability of nano SiO₂ aggregates in concentrated suspension

物理学报.2016, 65(14): 144203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.144203>

基于飞秒激光微加工的介质膜损伤修复研究

Study on damage mitigation for dielectric mirrors by using femtosecond laser micromachining

物理学报.2015, 64(15): 154207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.154207>

激光辐照对热退火金属/掺氟二氧化锡透明导电薄膜光电性能的影响

Effects of laser irradiation on the photoelectric properties of thermal-annealed metal/fluorine-doped tin oxide transparent conductive films

物理学报.2015, 64(3): 034211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.034211>

激光驱动磁重联过程中的喷流演化和电子能谱测量

Measurement of jet evolution and electron energy spectrum during the process of laser-driven magnetic reconnection

物理学报.2015, 64(16): 165201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.165201>

共轴双脉冲激光诱导击穿光谱结合双谱线内标法 定量分析植物油中的铬*

吴宜青 刘津 莫欣欣 孙通† 刘木华

(江西农业大学, 生物光电技术及应用重点实验室, 南昌 330045)

(2016年9月2日收到; 2016年12月3日收到修改稿)

采用共轴双脉冲激光诱导击穿光谱 (DP-LIBS) 技术对 3 种植物油中的重金属铬 (Cr) 含量进行定量分析. 对实验配制的 24 个样品, 采用桐木木片对其中的 Cr 进行富集, 烘干后进行 LIBS 试验. 选取 Cr I 425.39 nm 为定量分析谱线, CN 分子谱线 (421.49 nm)、Ca 原子谱线 (422.64 nm) 以及它们谱线强度之和为内标线, 分别建立了 Cr 的基本定标法、单谱线内标法和双谱线内标法的定标曲线, 并用验证样品对它们进行检验. 研究表明, 3 种植物油的基本定标曲线的拟合度 R^2 在 0.97 以上, 低浓度验证样品预测的相对误差较大; 采用单谱线内定标法时, 定标曲线拟合度 R^2 在 0.98 以上, 验证样品预测的相对误差较基本定标法有所降低; 采用双谱线内标时, 大豆油、花生油和玉米油的内定标曲线拟合度 R^2 分别为 0.995, 0.992 和 0.996, 2 个验证样品预测的相对误差分别为 12.81%, 1.73%, 9.19%, 6.05% 和 6.23%, 6.69%. 由此可见, 采用双谱线内标法能有效减小定量分析误差, 提高 LIBS 对植物油中 Cr 元素的预测能力.

关键词: 双脉冲激光诱导击穿光谱, 内定标法, 植物油, 铬

PACS: 42.62.-b, 52.38.Fz, 52.50.Jm

DOI: 10.7498/aps.66.054206

1 引言

随着工业的快速发展, 未经处理的重金属污染物排入土壤、河流和空气中, 从而导致食用植物油原料在一定程度上受到重金属的污染. 此外, 植物油在生产加工、运输和贮藏过程中也可能受到重金属的污染, 其中铬 (Cr) 是一种常见的重金属元素. 研究表明三价铬是人体必需的微量元素, 它与人体的新陈代谢有着密切相关的作用; 六价铬在人体能引起贫血、神经炎、肾炎等疾病, 长期摄入会致癌, 严重者会引发死亡^[1,2]. 近年来, 中国食用植物油消费需求在总量上保持刚性增长的趋势, 因此加强植物油中重金属 Cr 的监测与检测对植物油品质安全具有非常重要的意义.

激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown

spectroscopy, LIBS) 技术是一种新的元素分析法, 它能够实现在线、实时、非接触式、多元素同时检测. 因 LIBS 具有检测快速、样品处理简单、检测对象多元化 (固体^[3]、液体^[4] 或气体^[5]) 等优点, LIBS 技术在环境污染监测^[6]、工业生产^[7]、食品成分分析等^[8] 领域已得到广泛的应用.

对液体中金属的 LIBS 检测, 前人做了较多研究. 如 2006 年, Gondal 等^[9] 检测了阿拉伯原油中的重金属, 得到其中 Fe, Cu, Ni, Mo 等元素的检测限分别为 9, 3.5, 11 和 2 ppm. 2008 年, 吴江来等^[10] 对水溶液中的重金属 Cu 和 Pb 进行观测分析, 得到它们最低检测限分别为 31 和 50 ppm. 2010 年, 赵芳等^[11] 用电沉积法将水中痕量元素 Pb 和 Cd 富集到铝棒表面, 最终得到它们的检测限分别为 500 和 830 ng/L. 2011 年, 徐媛等^[12] 对水溶液中的 Cr 进行分析, 得到其检测限为 6 ppm. 2012 年, 徐丽

* 国家自然科学基金 (批准号: 31401278) 和江西省自然科学基金 (批准号: 20132BAB214010, 20151BAB204025) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: suntong980@163.com

等^[13]定量分析了水溶液中的Cr元素, 得到其检测限为1.26 ppm. 2015年, 马翠红等^[14]对钢液中的Mn元素进行监测, 结果表明, 选择合适的分析线对能有效提高定标曲线的拟合度和降低定量分析的相对误差.

在此前研究基础上^[15], 本文进一步扩大植物油种类并降低样品中的Cr含量, 采用双脉冲对富集后的样品中的Cr含量进行检测, 通过双脉冲技术改善烧蚀效率、提高谱线强度及检测灵敏度; 利用桐木富集提高Cr元素浓度, 降低检测限, 并避免激光直接作用于液体带来的不稳定性及延长等离子体寿命, 有利于信号的探测. 然后, 分别采用基本定标法、单谱线内标法和双谱线内标法建立Cr的定标曲线, 通过内标法进一步降低光谱强度的波动性和减小基体效应. 最后, 比较定标曲线的性能优劣.

2 实验

2.1 实验装置

LIBS实验装置如图1所示, 主要由冷却循环系统、Vlite-200型共轴双脉冲激光器(北京Beamtech公司, 中国)、二通道光纤光谱仪(Avantes公司, 荷兰)、DG645数字脉冲发生器(Stanford research systems, 美国)、光纤探头及光纤、反射镜(45°反射镜与穿孔反射镜)、聚焦透镜、SC300-1A型二维旋转平台(北京卓立汉光)和计算机等组成. 其中, 激光器主要参数为: 波长1064 nm, 频率1—15 Hz, 脉冲宽度6—8 ns, 最高激光能量300 mJ. 光谱仪的一通道和二通道波长范围为206.28—331.41 nm和321.46—481.77 nm, 分辨率为0.08—0.11和0.10—0.16 nm.

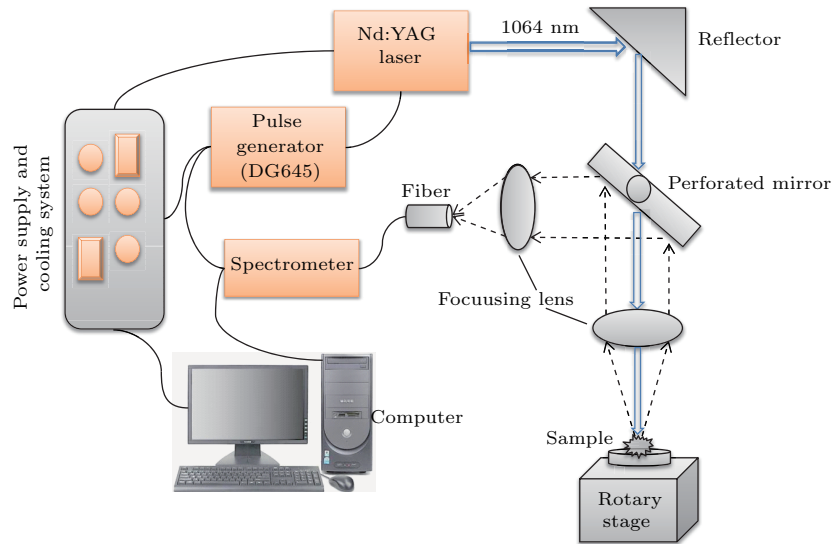


图1 实验装置示意图

Fig. 1. Schematic diagram of experimental facility.

2.2 实验材料与样品制备

实验所用道道全大豆油、金鼎花生油、鲁花玉米油购于南昌沃尔玛超市, 原始植物油按国标GB5009.123-2014方法皆未检出Cr. 乙酰丙酮铬($C_{15}H_{21}CrO_6$)购买于国药集团化学试剂有限公司, 纯度为98%. 甲苯(分析纯)由上海润捷化学试剂有限公司制造, 纯度为99.5%. 桐木木材定制于曹县黑森木业有限公司, 经原子吸收光谱法测定木材中不含待测元素Cr.

因原始植物油中不含Cr, 本次实验对所用的植物油样品进行污染处理. 首先, 将乙酰丙酮铬溶解于甲苯, 再加入一定量的植物油获得不同Cr浓度的植物油样品, 每种植物油配制8个不同阶梯浓度的样品, 因此总共得到24个样品, 如表1所列. 为避免LIBS直接分析液态样品带来的诸多问题, 如液体飞溅、谱线不稳定和检测不灵敏, 实验中采用直径为2 cm, 厚度为3 mm的圆柱形桐木对植物油中的Cr进行富集, 富集后对样品进行烘干处理, 最后进行LIBS实验.

表1 样品中Cr的含量
Table 1. Content of Cr in samples.

	道道全大豆油	金鼎花生油	鲁花玉米油
	11.98 (1#)	15.80 (9#)	15.95 (17#)
	18.95 (2#)	18.53 (10#)	19.96 (18#)
	42.95 (3#)	42.31 (11#)	40.02 (19#)
Cr 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	62.87 (4#)	57.00 (12#)	56.59 (20#)
	80.07 (5#)	81.71 (13#)	79.28 (21#)
	99.45 (6#)	104.89 (14#)	95.60 (22#)
	121.95 (7#)	118.92 (15#)	120.71 (23#)
	139.83 (8#)	139.76 (16#)	136.59 (24#)

2.3 光谱采集

首先, 为避免激光作用于样品表面同一点而引起烧蚀不稳定, 将待测样品放置于顺时针旋转的载物台上. 双脉冲激光器在 2 Hz 频率下工作, 由 DG645 数字脉冲延时发生器控制两束 1064 nm 激光的发射时间间隔(两束激光相对延时). 两束激光先后经过角度为 45° 的反射镜反射后穿过孔径为 6 mm 的穿孔反射镜, 然后垂直穿过焦距为 100 mm 的水平透镜, 最后入射到样品表面. 激光与样品表面作用后产生高温等离子体, 产生的等离子体光谱信号经水平透镜汇聚, 然后由穿孔反射镜反射, 再经垂直透镜汇聚到光纤探头. 光谱仪在两束激光发射一定时间后(采集延时)由 DG645 数字脉冲延时发生器控制采集光谱信号, 并将光信号转换为电信号, 进而获得样品的 LIBS 光谱信息, 光谱信息最终通过 Avaspec 7.8 软件进行分析.

为提高 LIBS 检测的稳定性和精确性, 分别对激光能量、采集延时和两束激光相对延时采用单变量优选法逐一对光谱采集参数进行优化. 经过分析后发现, 在单束激光脉冲能量为 120 mJ、采集延时为 1.60 μs 、两束激光相对延时为 60 ns、积分时间为 2 ms 时, 分析元素谱线强度和稳定性相对较好. 因此, 本次实验选择上述参数为实验条件. 实验室的环境因素(温度及湿度等)控制在同一条件, 选取的桐木木片表面均一平整, 激光能量变化的幅度较小, 因此, 每个样品谱线强度的测量基本可以保持在同一条件. LIBS 光谱采集时, 每 5 次平均 1 幅图, 1 次采集 10 幅图, 且每个浓度的样品重复测量 2 次,

即每幅光谱图是激光作用在 100 个不同点的平均结果.

3 结果与讨论

3.1 谱线归属

图 2 为大豆油样品在波长范围为 420—430 nm 的 LIBS 光谱图. 由图 2 可知, 在波长 421.49, 422.64, 425.39, 427.43 及 428.94 nm 处有明显的特征峰值, 根据美国 NIST 原子光谱数据库和分子光谱 C_2 , CN 的相关文献^[16–18]可知, 421.49 nm 为 CN 分子特征光谱线, 422.64 nm 为 Ca 原子特征光谱线, 而后三者均为 Cr 原子特征光谱线. 由于 Cr 原子在谱线 425.39 nm 处强度比其他两处大且易于观测, 因此选择 Cr 在 425.39 nm 处的谱线来研究植物油中 Cr 元素的 LIBS 检测.

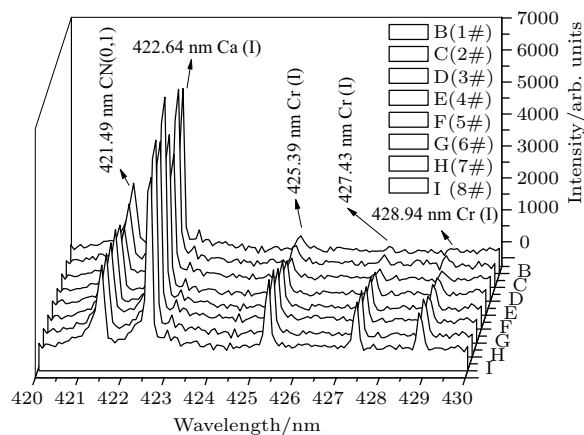


图 2 大豆油样品的 LIBS 光谱图 (420—430 nm)

Fig. 2. LIBS spectra of soybean oil samples (420–430 nm).

3.2 定量分析

赛伯罗马金公式是光谱定量分析中常见的基本公式, 可表示为^[19]

$$I = aC^b, \quad (1)$$

其中 I 为所测的光谱线强度; a 和 b 为常数, a 的值取决于激发条件, 如分析元素进入激发区的数量、干扰元素的影响等, b 为分析元素本身浓度的函数, $b = b(C)$, 其取值范围为 0.5—1.0, C 为分析元素的浓度, 当 C 很小时, 无自吸收, $b \approx 1$, 此时元素光谱强度与其浓度成正比.

对上述 (1) 式进行变形, 利用谱线强度的比值来定标, 假设 I_1 和 C_1 代表分析元素的强度和含量,

I_x 和 C_x 代表内标元素的强度和含量, 在局部热力学平衡条件下, 当等离子体温度恒定时可以得到公式^[20]:

$$R = \frac{I_1}{I_x} = \frac{a_1 C_1^{b_1}}{a_x C_x^{b_x}} = \frac{a_1}{a_x C_x^{b_x}} \cdot C_1^{b_1} = a_0 C_1, \quad (2)$$

其中, R 为分析元素与内标元素之和的强度比值, 由实验测得; $a_0 = a_1/(a_x C_x^{b_x})$, a_1 和 a_x 是与实验条件有关的参数, C_x 是基体元素含量, 其变化不大, b_1 和 b_x 可近似看作等于 1.

整个分析过程以 Cr 原子谱线 425.39 nm 为分析谱线, 植物油样品定量分析时, 分别选取大豆油中 2# 和 6#, 花生油中 10# 和 14#, 玉米油中 18# 和 22# 样品作为验证样品, 用于检验定标曲线的可靠性, 而每种植物油的其余 6 个样品则参与定标曲

线的建立.

3.2.1 基本定标法

3 种植物油用 (1) 式对元素特征光谱强度与其相应的浓度进行线性拟合, 结果如图 3 所示. 从图 3 中看出, 植物油中大豆油、花生油和玉米油的定标曲线拟合度 R^2 分别为 0.973, 0.977 和 0.978, 3 种油的拟合度都在 0.97 以上.

表 2 是基本定标曲线对验证样品预测的结果. 其中大豆油样品浓度为 18.95 $\mu\text{g/g}$ 的相对误差为 52.62%; 花生油样品浓度为 18.53 $\mu\text{g/g}$ 的相对误差为 63.35%; 玉米油样品浓度为 19.96 $\mu\text{g/g}$ 的相对误差为 32.10%, 它们的预测结果均不好. 而 3 种植物油另外一个浓度较高样品的预测相对误差均在合

表 2 基本定标法预测的结果

Table 2. Results of prediction by the basic calibration method.

大豆油			花生油			玉米油		
真实浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/ %	真实浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/ %	真实浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/ %
18.95	28.92	52.62	18.53	30.27	63.35	19.96	26.36	32.10
99.45	100.29	0.84	104.89	92.16	12.13	95.60	89.09	6.80

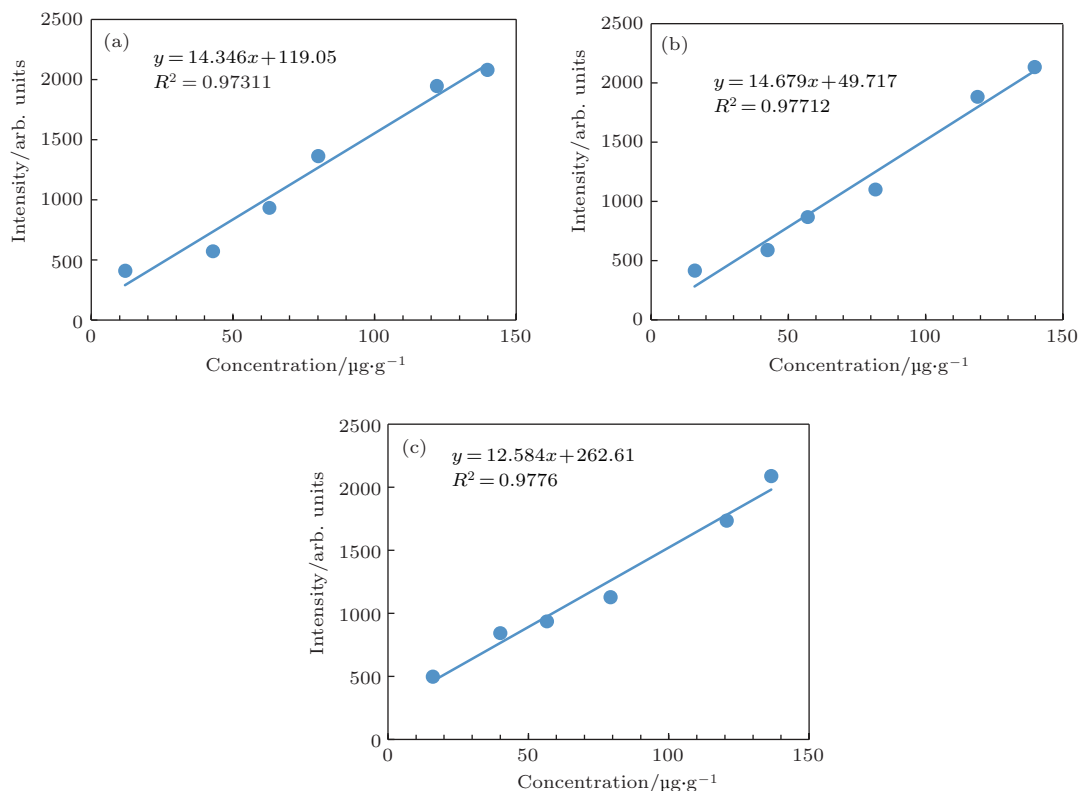


图 3 植物油的基本定标曲线 (a) 大豆油; (b) 花生油; (c) 玉米油

Fig. 3. Basic calibration curves of vegetable oil: (a) Soybean oil; (b) peanut oil; (c) corn oil.

理范围之内. 结果表明, 基本定标曲线对低浓度样品预测效果不佳, 对高浓度样品有一定的预测能力. 造成这种结果的原因是: 样品中存在的某些基体元素含量较高, 由于基体效应的存在, 这些元素会对分析元素的谱线强度产生很大影响, 并且它们对低浓度样品的谱线强度的影响远大于高浓度样品.

3.2.2 单谱线内定标法

由图2可知, 在Cr原子谱线425.39 nm附近有两处明显的特征峰, 样品激发形成的CN分子谱线(421.49 nm)和基体自带元素Ca原子谱线(422.64 nm), 并且可以看出CN分子谱线的强度大小波动较小, 基本一致, 可认为每个样品激发形成的CN分子含量基本相同, 此两者统称为基体元

素, 它们的存在会影响Cr元素的分析.

以谱线清晰易辨、内标元素波长与分析元素波长相邻和内标元素含量变化较小为选取原则, 本文选取CN与Ca的谱线强度为内标线, Cr I 425.39 nm为分析线, 利用(2)式使用内定标法对于干扰进行修正, 其结果如图4和图5所示. 从图中可以看出, 单谱线内定标曲线中大豆油拟合度 R^2 为0.989, 0.984; 花生油拟合度 R^2 为0.988, 0.981; 玉米油拟合度 R^2 为0.992, 0.989. 它们的拟合度都在0.98以上, 3种植物油的线性拟合度皆优于前面的基本定标法. 由此可见, 玉米油定标曲线的拟合度稍优于大豆油和花生油, 内定标法可以提高定标曲线的拟合度.

表3和表4是单谱线内定标曲线对验证样品预测的结果. 从预测结果中看出, 单谱线内标曲线对

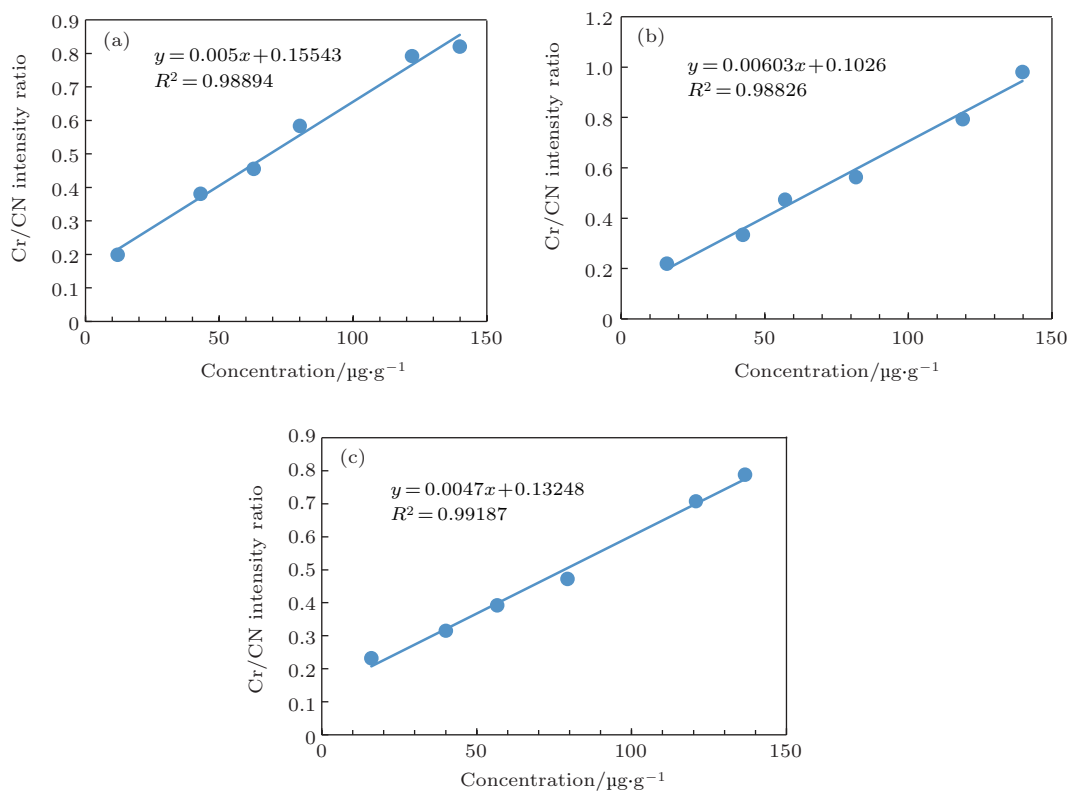


图4 以CN分子谱线为内标的定标曲线

Fig. 4. Calibration curves with CN molecular spectral line as the internal standard.

表3 以CN分子为内标预测的结果

Table 3. Results of prediction with CN molecule as the internal standard.

大豆油			花生油			玉米油		
真实浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/ %	真实浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/ %	真实浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/ %
18.95	27.01	42.53	18.53	24.07	29.90	19.96	25.61	28.31
99.45	100.20	1.76	104.89	109.88	4.76	95.60	99.39	3.97

表4 以Ca原子为内标预测的结果
Table 4. Results of prediction with Ca atom as the internal standard.

大豆油			花生油			玉米油		
真实浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/ %	真实浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/ %	真实浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/ %
18.95	23.10	21.90	18.53	23.26	25.49	19.96	18.78	5.90
99.45	100.57	1.12	104.89	94.18	10.21	95.60	102.97	7.71

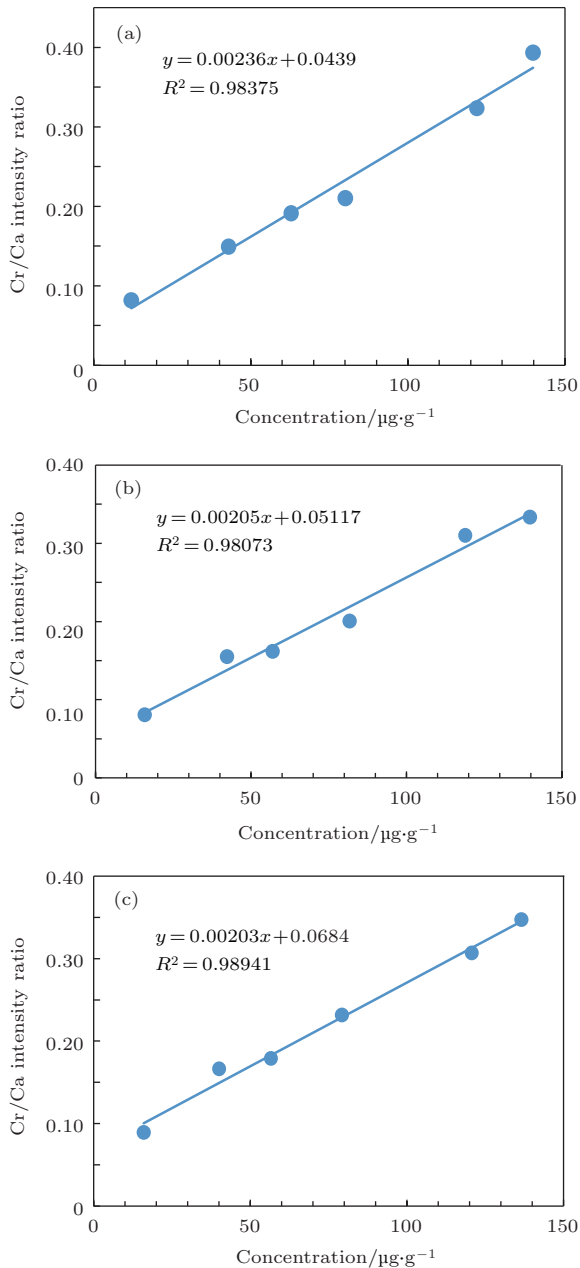


图5 以Ca原子谱线为内标的定标曲线 (a) 大豆油; (b) 花生油; (c) 玉米油

Fig. 5. Calibration curves with Ca atomic spectral line as the internal standard: (a) Soybean oil; (b) peanut oil; (c) corn oil.

低浓度样品预测的相对误差较基本定标模型有一定程度的减小,但还是不够理想,对另外一个样品预测的相对误差在10%左右.结果表明,单谱线内定标与基本定标预测的相对误差相比有明显的降低,单谱线内定标曲线性能优于基本定标曲线,单谱线内定标法在一定程度上能有效减小外界因素对测量结果的干扰.

3.2.3 双谱线内定标法

光谱强度的稳定性是保证定量分析精确性的前提.采用双谱线内标算法(分析谱线与两条内标普线强度之和的比值)可以通过调整两条内标线的上能级削弱谱线对温度的敏感性,从而改善光谱强度的波动性,进而提高分析光谱的稳定性^[20].

本文以CN分子谱线与Ca原子谱线的强度之和为内标线,Cr I 425.39 nm为分析线,得到双谱线内定标曲线,其结果如图6所示.从图中可以看出,双谱线内定标曲线中大豆油拟合度 R^2 为0.995;花生油拟合度 R^2 为0.992;玉米油拟合度 R^2 为0.996,3种植物油的线性拟合度皆优于前面的直接定标和单谱线内定标.由此可见,双谱线内标可以更大程度地提高定标曲线的拟合度.

表5是双谱线内定标曲线对验证样品预测的结果,大豆油2个样品预测相对误差分别为12.81%和1.73%;花生油2个样品预测相对误差为9.19%和6.05%;玉米油2个样品预测相对误差为6.23%和6.69%.从表5可以看出,双谱线内定标曲线对低浓度样品预测的相对误差较基本定标曲线和单谱线内定标曲线有明显减小,对另外一个样品预测结果也较好.结果表明,双谱线内定标曲线性能优于基本定标曲线和单谱线内定标曲线,双谱线内定标法能有效减小其他元素和外界因素对分析元素的影响,从而提高LIBS对植物油中Cr元素预测的准确性.

表5 双谱线内定标法预测的结果
Table 5. Results of prediction by dual-line internal standard method.

大豆油			花生油			玉米油		
真实浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/ %	真实浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/ %	真实浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	预测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差/ %
18.95	21.38	12.81	18.53	20.24	9.19	19.96	21.20	6.23
99.45	101.17	1.73	104.89	98.54	6.05	95.60	102.00	6.69

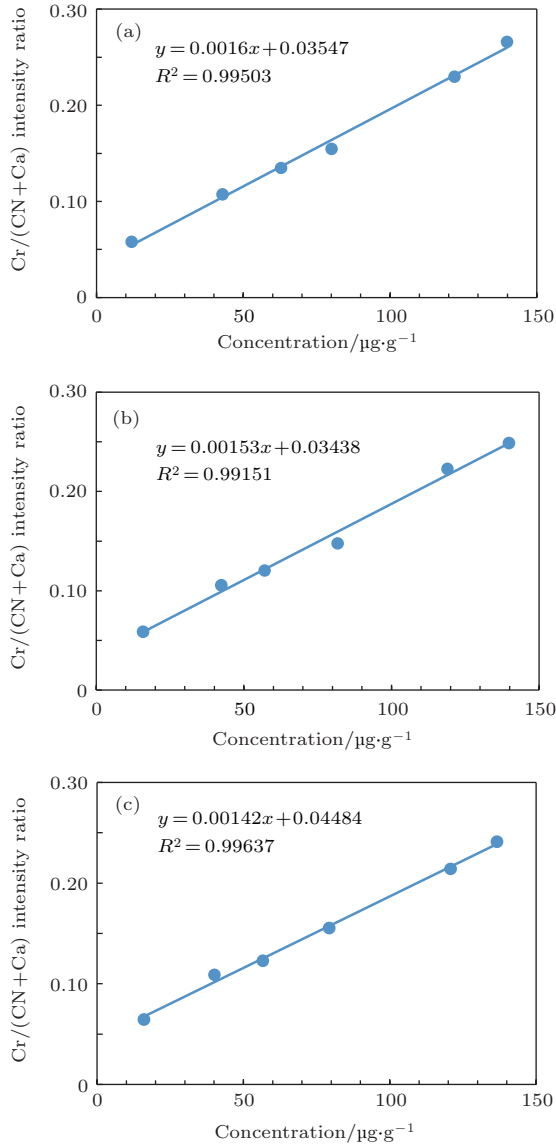


图6 双谱线内标法的定标曲线 (a)大豆油; (b)花生油; (c)玉米油

Fig. 6. Calibration curves of dual-line internal standard method: (a) Soybean oil; (b) peanut oil; (c) corn oil.

4 结 论

本文应用LIBS技术对植物油中的重金属Cr进行定量分析,选取Cr的主要特征谱线425.39 nm为分析线,CN分子谱线(421.49 nm)、Ca原子谱

线(422.64 nm)以及两者的谱线强度之和为内标线,绘制了有关Cr元素的基本定标曲线、单谱线内定标曲线和双谱线内定标曲线,并用检验样品对定标曲线进行验证.研究表明,双谱线内定标法的结果优于基本定标法和单谱线内定标法.3种植物油双谱线内定标曲线的线性拟合度 R^2 分别为0.995,0.992和0.996,2个验证样品预测的相对误差分别为12.81%,1.73%,9.19%,6.05%和6.23%,6.69%.由此可知,LIBS技术检测植物油中的Cr具有一定的可行性,双谱线内定标法可以有效提高定标曲线的拟合度并减小定量分析误差.此外,本研究为植物油中其他金属元素的检测提供了一定的理论依据.

参考文献

- [1] Yao Z Q 2011 *Studi. Trace Elem. Heal.* **28** 67 (in Chinese) [姚智卿 2011 微量元素与健康研究 **28** 67]
- [2] Wu J M, Cheng S G 2009 *Modern Preven. Medic.* **36** 4610 (in Chinese) [吴继明,程胜高 2009 现代预防医学 **36** 4610]
- [3] Sweetapple M T, Tassios S 2015 *Am. Mineral.* **100** 2141
- [4] Hu L, Zhao N J, Liu W Q, Fang L, Wang Y, Meng D S, Yu Y, Gu Y H, Wang Y Y, Ma J M, Xiao X, Wang Y, Liu J G 2015 *Acta Opt. Sin.* **35** 0630001 (in Chinese) [胡丽,赵南京,刘文清,方丽,王寅,孟德硕,余洋,谷艳红,王园园,马明俊,肖雪,王煜,刘建国 2015 光学学报 **35** 0630001]
- [5] Liu Y F, Ding Y J, Peng Z M, Huang Y, Du Y J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 205205 (in Chinese) [刘玉峰,丁艳军,彭志敏,黄宇,杜艳君 2014 物理学报 **63** 205205]
- [6] Hu Z Y, Zhang L, Yin W B, Ma W G, Dong L, Jia S T 2013 *J. Atmo. Environ. Optics* **8** 26 (in Chinese) [胡志裕,张雷,尹王保,马维光,董磊,贾锁堂 2013 大气与环境光学学报 **8** 26]
- [7] Yuan T B, Wang Z, Li Z, Ni W D, Liu J M 2014 *Anal. Chim. Acta* **807** 29
- [8] Ma F Y, Dong D M 2014 *Food Anal. Method* **7** 1858
- [9] Gondal M A, Hussain T, Yamani Z H, Baig M A 2006 *Talanta* **69** 1072

- [10] Wu J L, Fu Y X, Li Y, Lu Y, Cui Z F, Zheng R R 2008 *Spectrosc. Spect. Anal.* **28** 1979 (in Chinese) [吴江来, 傅院霞, 李颖, 卢渊, 崔执凤, 郑荣儿 2008 光谱学与光谱分析 **28** 1979]
- [11] Zhao F, Zhang Q, Xiong W, Rong J B, Li R H 2010 *Environ. Sci. Tech.* **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]
- [12] Xu Y, Yao M Y, Liu M H, Lei Z J, Peng Q M, Zhang X, Chen T B 2011 *Acta Opt. Sin.* **31** 1230002 (in Chinese) [徐媛, 姚明印, 刘木华, 雷泽剑, 彭秋梅, 张旭, 陈添兵 2011 光学学报 **31** 1230002]
- [13] Xu L, Wang L, Yao G X, Wang C H, Ji X H, Zhang X, Cui Z F 2012 *J. Anhui Normal Univ. (Nat. Sci.)* **35** 438 (in Chinese) [徐丽, 王莉, 姚关心, 王传辉, 季学韩, 张先, 崔执凤 2012 安徽师范大学学报 (自然科学版) **35** 438]
- [14] Ma C H, Li M, Yang Y L 2015 *Laser J.* **36** 72 (in Chinese) [马翠红, 李曼, 杨友良 2015 激光杂志 **36** 72]
- [15] Wu Y Q, Sun T, Liu X H, Mo X X, Liu M H 2016 *Laser Optoelectro. Progress* **53** 043001 (in Chinese) [吴宜青, 孙通, 刘秀红, 莫欣欣, 刘木华 2016 激光与光电子学进展 **53** 043001]
- [16] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html [2016-08-25].
- [17] Mousavi S J, Farsani M H, Darbani S M R, Asadorian N, Soltanolkotabi M, Majd A E 2015 *Appl. Opt.* **54** 1713
- [18] Angel F B, Tomas D, Patricia L, Laserna J J 2013 *Spect. Acta Part B* **89** 77
- [19] Liu M H 2011 *Technology and Application of Optical Nondestructive Inspecting Quality and Safety for Agricultural Products* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology press) pp70–71 (in Chinese) [刘木华 2011 农产品质量安全光学无损检测技术及应用 (武汉: 华中科技大学出版社) 第70—71页]
- [20] Liu L 2015 *Laser Tech.* **39** 90 (in Chinese) [刘莉 2015 激光技术 **39** 90]

Quantitative analysis of chromium in vegetable oil by collinear double pulse laser-induced breakdown spectroscopy combined with dual-line internal standard method*

Wu Yi-Qing Liu Jin Mo Xin-Xin Sun Tong[†] Liu Mu-Hua

(Key Laboratory of Biological Optics-Electric Technique and Application, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

(Received 2 September 2016; revised manuscript received 3 December 2016)

Abstract

The safety quality of vegetable oil is very important for human life. The objective of this research is to determine the content of heavy metal chromium (Cr) in each of three kinds of vegetable oils (soybean oil, peanut oil, and corn oil) quantitatively by collinear double pulse laser-induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS). In this study, a total of 24 vegetable oil samples are prepared, and each kind of vegetable oil has 8 samples. Fortune paulownia wood chips with a diameter of 20 mm and thickness of 3 mm are placed into the vegetable oil samples to collect the Cr element. After that, the 24 samples (fortune paulownia wood chips that have enriched Cr element) are dried in the oven, and the LIBS spectra of samples are acquired in a wavelength range of 206.28–481.77 nm by a dual-channel high-precision spectrometer. The spectral line of Cr (Cr I 425.39 nm) is chosen as the quantitative analysis spectral line, while CN (CN 421.39 nm) molecular spectral line, Ca (Ca I 422.64 nm) atomic spectral line and the sum of their spectral line intensities are selected as the internal standard lines. Then the calibration curves of Cr are obtained by the basic calibration method, single-line internal standard method (CN 421.39 nm or Ca I 422.64 nm as the internal standard line) and dual-line internal standard method (CN 421.39 nm and Ca I 422.64 nm as the internal standard lines). Finally, the validation samples are used to verify the performances of the calibration curves of Cr element. The results show that the values of fitting degree (R^2) of the basic calibration curves for three kinds of vegetable oils are all above 0.97, and the relative errors of validation samples with low concentration are bigger than those with high concentration. The values of (R^2) of calibration curves obtained by single-line internal standard method are above 0.98, and the relative errors of validation samples are lower than those obtained using basic calibration method. And the values of (R^2) of calibration curves for soybean oils, corn oils and peanut oils are 0.995, 0.992 and 0.996, respectively, with using dual-line internal standard method. The relative errors between the two validation samples are 12.8%, 1.73%, 9.19%, 6.05% and 6.23%, 6.69%, respectively. And the results obtained by the dual-line internal standard method are better than those obtained by the basic calibration method and single-line internal standard method. Thus it can be seen that the dual-line internal standard method can reduce the error of quantitative analysis effectively and improve the predicting ability of LIBS technique for Cr element detection in vegetable oil.

Keywords: double pulse laser-induced breakdown spectroscopy, internal standard method, vegetable oil, chromium

PACS: 42.62.-b, 52.38.Fz, 52.50.Jm

DOI: 10.7498/aps.66.054206

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 31401278) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant Nos. 20132BAB214010, 20151BAB204025).

† Corresponding author. E-mail: suntong980@163.com