

基于激光诱导击穿光谱技术定量分析 食用明胶中的铬元素*

张颖^{1)2)†} 张大成¹⁾ 马新文¹⁾ 潘冬¹⁾²⁾ 赵冬梅¹⁾

1) (中科院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2014年1月23日收到; 2014年3月27日收到修改稿)

利用激光诱导击穿光谱技术对食用明胶样品中的铬元素进行定量分析. 采用Nd:YAG脉冲激光器三倍频输出的355 nm激光诱导击穿食用明胶产生激光等离子体, 测量等离子体发射光谱. 实验数据表明: 使用内标法定量分析食用明胶样品中铬元素浓度分别为10—200 ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$)时, 铬元素含量与分析谱线(CrI: 245.43 nm)强度之间具有很好的线性关系. 分析了光谱探测延迟时间对明胶中铬元素激光诱导击穿光谱的影响, 利用信号强度与信噪比获得了优化的光谱探测延迟时间实验参数.

关键词: 激光诱导击穿光谱, 定量分析, 定标曲线, 铬

PACS: 52.50.Jm, 32.30.-r, 42.62.Fi

DOI: 10.7498/aps.63.145202

1 引言

激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 是20世纪后期发展起来一种全新的对物质元素定性定量分析的光谱技术, 其原理是将高功率脉冲激光聚焦后作用到待测样品, 待测样品表面快速被汽化, 形成高温、高电子密度的等离子体. 此时等离子体中含有大量的激发态原子、离子以及自由电子组成. 处于激发态的原子或离子从高能态跃迁到低能态, 并发射出具有特定波长的光谱, 用高灵敏度的光谱仪对这些光谱进行探测和分析, 就可以得到待测样品的元素成分和含量等信息. 与传统的光谱分析技术如火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法相比, LIBS技术具有无需对样品预先处理、测量时间短、可实现对污染物非接触、远程监控和实时在线检测等特点, 已越来越广泛地用于痕量元素测定^[1-3]、冶金分析^[4]、艺术品鉴定^[5,6]、环境检测^[7]、生物样品^[8]等领域.

近些年国外已经大量开展了LIBS技术研究工作, 并且拓展了LIBS技术的应用领域, 尤其在核电站安全和空间探索领域^[9-13]. 国内LIBS技术研究虽然起步较晚, 但是发展却十分迅速. 在利用LIBS技术定量分析物质成分方面表现得尤为突出^[14-18]. 然而有关LIBS技术在药品安全领域的应用却少有报道. 食用明胶作为空心胶囊的主要原料, 在制作过程中已经广泛被采用. 2012年初“毒胶囊”事件不仅给人们敲响了药品安全的警钟, 还使人们认识到金属元素铬对身体健康的严重危害. 因此食用明胶中重金属铬元素的快速、无损检测显得尤为重要. 我们小组将LIBS技术应用于药品安全领域, 已实现数十秒快速检测药用胶囊中是否存在铬元素. 这些工作证明了LIBS技术在药用安全领域检测的可行性, 但未定量分析样品中铬元素的含量. 在此基础上, 本文利用LIBS技术测量食用明胶样品中铬元素在可见光区域内的LIBS光谱, 对光谱进行鉴别并最终确定CrI: 425.43 nm为分析谱线. 分析了延迟时间对明胶中铬元素LIBS的影

* 中国科学院仪器功能开发项目 (批准号: YG2012080) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ZhangYing@impcas.ac.cn

响, 利用信号强度与信噪比给出了最佳光谱探测条件(采集光谱延迟时间 1.7 μs), 采用内标法拟合得到了该分析谱线的 LIBS 定标曲线. 实验结果表明, 内标法有较好的测量精确度.

2 实验装置

图 1 为实验测量装置示意图, 实验光源采用的是 Nd:YAG 激光器三倍频输出 355 nm 激光脉冲, 输出单脉冲最大能量为 100 mJ, 脉冲宽度 10 ns, 重复频率 10 Hz. 三倍频激光经过焦距为 50 mm 的透镜聚焦在明胶样品表面, 而明胶样品被放置在由步进电机控制的三维调节电控精密平移台上. 在光谱仪测量的同时, 平移台按照预先设置的程序做往复运动, 使得激光作用在明胶样品表面不同点上, 以保持较好的光谱质量. 测量系统中使用的光谱仪是 AVANTES 公司制造的 AvaSpec2048FT 快触发型四通道光纤光谱仪, 该光谱仪四个通道分别使用两块 2400 L/mm, 一块 600 L/mm, 以及一块 1200 L/mm 的全息光栅, 分别覆盖 230—345 nm, 340—440 nm, 425—953 nm, 和 934—1082 nm 光谱波段, 其光谱分辨率分别为 0.08 nm, 0.08 nm, 0.4 nm 和 0.11 nm. 探测光谱信号采用的是像素为 2048 的 CCD 相机. 激光等离子体光谱经过焦距为 80 mm 的石英透镜, 聚焦到光纤中心位置时, 光谱信号才能传送到光谱仪内. 光纤固定在二维可调光纤耦合器上. 采用外触发工作模式, 由 DG645 数字脉冲延时器控制激光器触发和光谱信号采集间的同步延迟时间.

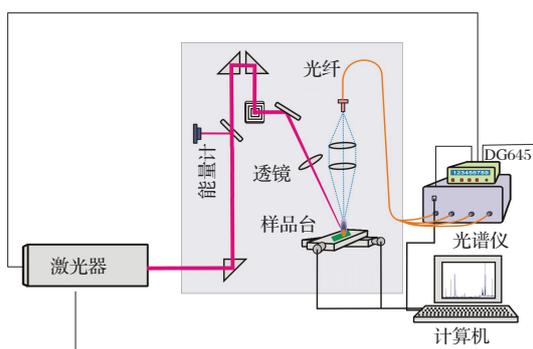


图1 LIBS 实验测量装置示意图

实验所用的食用明胶是国家标准食品添加剂, 而铬来自于分析纯铬酸钠. 分别将等量的明胶放置在五个烧杯内, 并在水浴加热器内加热使其溶解呈胶状. 利用分析天平称取实验所需不同质量的铬酸钠, 按照 10, 40, 80, 100, 200 ppm (1ppm = 10^{-6}) 等浓度的需求, 将铬酸钠和明胶溶液混合, 利用磁

力搅拌器搅拌直至完全溶解. 由于明胶中存在极少量去离子水, 会影响 LIBS 检测准确性, 因此将盛有样品的烧杯放置在温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中进行烘干.

3 实验结果与讨论

3.1 分析谱线的确定

实验观测到 420—434 nm 波长范围内明胶样品的激光诱导等离子体发射光谱, 如图 2 所示. 实验条件如下: 样品为 100 ppm, 激光波长 355 nm, 脉冲能量 30 mJ, 延迟时间 1.7 μs . 对观测到的光谱进行分析时, 结合美国国家标准技术局 (NIST) 数据库和文献中的原子光谱数据^[18], 标定了实验测量到的来自钙元素、铬元素的谱线, 表 1 是具体的谱线参数. 由于钙元素是明胶的基体元素, 因此在该波段观测到的钙元素谱线较为丰富. 实验观测到铬元素三条原子谱线分别是: CrI: 425.43 nm, CrI: 427.48 nm, CrI: 428.97 nm. 从图中可以看出铬元素的原子谱线 CrI: 425.43 nm 谱线强度最强, 最易观察且未受到钙元素谱线的干扰, 同时由于铬元素含量较低, 自吸收现象不明显, 故忽略其影响, 因此选择 CrI: 425.43 nm 谱线作为分析线.

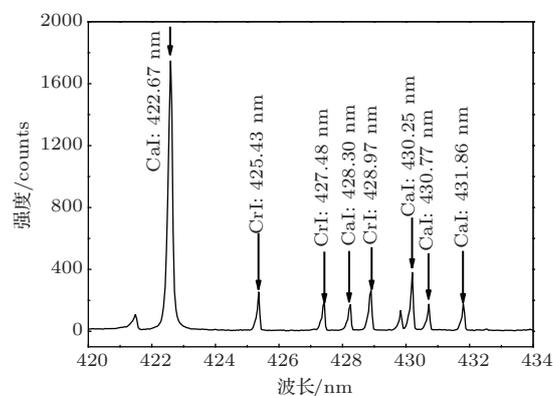


图2 食用明胶样品在 420—434 nm 波段内的激光诱导击穿光谱

3.2 激光诱导击穿光谱信号的时间演化特性

在探测激光诱导击穿光谱的过程中, 虽然等离子体中被激发的原子、分子和离子退发光的时间很短, 但是由于激光诱导击穿明胶并在其中产生等离子体需要一定的时间, 时间的大小由激光的功率密度和能量大小决定, 另外, 还有探测器的时间响应, 所以光谱探测需要延迟时间, 在本实验中延迟时间的大小一般通过信噪比来确定.

表1 实验测得原子谱线参数

λ/nm	$A_{ki}/10^8 \text{ s}^{-1}$	$E_i - E_k/\text{eV}$	Terms	$g_i - g_k$
CaI 422.67	2.18	0—2.9325	$3p^6 4s^2 - 3p^6 4s 4p$	1—3
CrI 425.43	3.15×10^{-1}	0—2.9134	$3d^5 ({}^6S) 4s - 3d^5 ({}^6S) 4p$	7—9
CrI 427.48	3.07×10^{-1}	0—2.8995	$3d^5 ({}^6S) 4s - 3d^5 ({}^6S) 4p$	7—7
CaI 428.30	4.34×10^{-1}	1.8858—4.7797	$3p^6 4s 4p - 3p^6 4s^2$	3—5
CrI 428.97	3.16×10^{-1}	0—2.8894	$3d^5 ({}^6S) 4s - 3d^5 ({}^6S) 4p$	7—5
CaI 430.25	1.36	1.8989—4.7797	$3p^6 4s 4p - 3p^6 4s^2$	5—5
CaI 430.77	1.99	1.8858—4.7631	$3p^6 4s 4p - 3p^6 4s^2$	3—1
CaI 431.86	7.4×10^{-1}	1.8989—4.7690	$3p^6 4s 4p - 3p^6 4s^2$	5—3

通过改变光谱探测延迟时间, 获得不同强度激光诱导击穿光谱信号, 综合分析光谱信号强度和信噪比 (signal noise ratio, SNR), 获得最佳光谱探测条件. 以食用明胶样品中金属铬元素浓度为 100 ppm 的 CrI: 425.43 nm 特征谱线为研究对象, 选取延迟时间分别为 0.5, 0.9, 1.3, 1.7, 2.1, 3.1, 4.1 μs 时的等离子体发射光谱, 如图 3 所示. 图 4 所示为 Cr 元素 425.43 nm 特征谱线强度和信噪比随时间的演化规律. 实验中激光脉冲能量 30 mJ, 光谱仪积分时间 2 ms, 累加 100 个激光脉冲.

图 3 和图 4 直观地显示出, 随着延迟时间的增加, 铬原子特征谱线强度呈现出不同程度的减弱趋势, 而信噪比呈现出先增加后减弱的趋势. 信噪比在 0.5 μs 时较低, 这是由于我们在探测光谱时所采用的探测器的自身特点, 使其在工作初期有较强的噪声, 使得信噪比较低. 当延迟时间增加到 1.7 μs 时, 信噪比出现一个峰值, 其产生的原因是噪声强度减弱, 导致信噪比增大. 当延迟时间继续增大时, 特征光谱信号强度逐渐减小, 致使信噪比减小. 综合评价光谱信号强度和信噪比的关系, 本实验选择信噪比最高的延迟时间 1.7 μs 来测量等离子体的发射光谱.

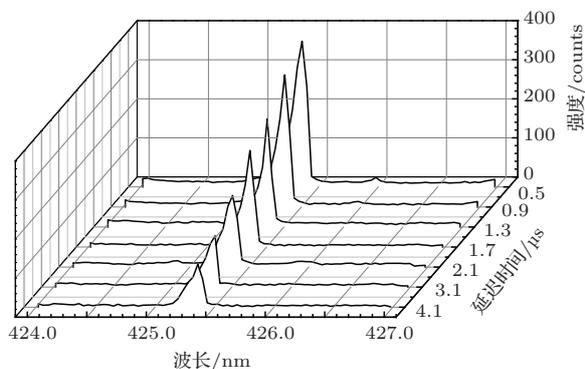


图3 Cr元素425.43 nm特征谱线的时间演化特性

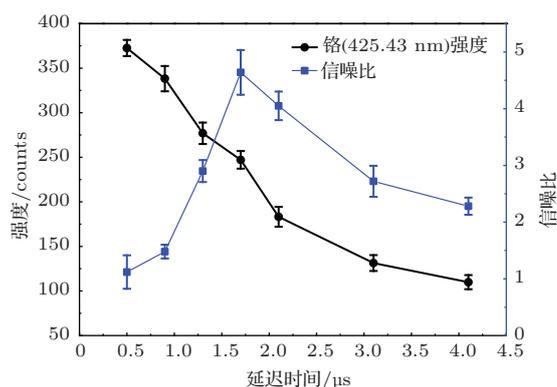


图4 Cr元素谱线强度、信噪比与延迟时间之间的关系

3.3 定量分析

根据 Lomakin-Scherbe 公式, 激光诱导等离子体发射光谱的谱线强度与其对应元素浓度之间的关系由下式表述 [19]:

$$I = aC^b, \tag{1}$$

其中 I , a , C , b 分别表示为谱线强度、实验常数、元素浓度、自吸收系数. 当分析样品中元素含量较少时, 自吸收现象不明显, 自吸收系数 $b \approx 1$, 此时谱线强度与元素含量呈线性关系 [20], 即

$$I = aC. \tag{2}$$

在众多的光谱定量分析法中, 内标法以其有效抑制基体效应的优势得到了广泛的应用. 尤其是在 LIBS 领域, 很多文献已做详细叙述, 本文只做简单介绍. 该分析方法原理 [19] 如下: 若以 I_X 和 C_X 代表分析线强度和分析元素浓度, 以 I_R 和 C_R 代表内标线强度和内标元素浓度, 根据 (1) 式, 当内标元素浓度为固定值时, 即可得内标定量分析的关系式:

$$\frac{I_X}{I_R} = \frac{a_X C_X}{a_R C_R} = a_0 C_X. \tag{3}$$

利用分析元素和内标元素谱线强度比与待测元素浓度绘制标准曲线, 进行样品分析. 本实验的五个浓度不同样品中, 钙元素是基体元素, 铬元素浓度的变化对钙元素的影响微乎其微, 因而选取钙元素作为内标元素, 选取 CaI: 431.86 nm 谱线作为内标线, 该谱线强度作为内标线强度. 图 5 是根据上述 LIBS 内标法定量分析原理拟合得到的铬元素的定标曲线, 横坐标是铬元素的浓度, 纵坐标是分析线铬 (CrI: 425.43 nm) 与内标线钙 (CaI: 431.86 nm) 的峰值强度比. 图中每个点为共 10 次测量得到的谱线强度比的平均值, 图示中的误差条均为标准偏差. 定标直线为 $y = 1.13553 + 0.01526x$, 线性相关系数 R^2 为 0.994, 斜率为 0.01526, 截距为 1.13553. 实验参数为激光能量 30 mJ, 延迟时间 1.7 μ s, 累加 100 个激光脉冲. 从图中的线性相关系数可以看出, 基于内标法的铬元素浓度与谱线强度有很好的线性关系. 利用实验获得的定标曲线, 对五个样品进行分析得出样品中铬元素的浓度及相对误差见表 2. 结果显示浓度为 40 ppm 的样品相对误差较大, 其余样品的相对误差小于 4%. 分析数据发现, 产生实验结果相对误差较大的主要因素是实验过程中激光烧蚀过程重复性较差、样品内铬元素分布不均匀性引发光谱信号

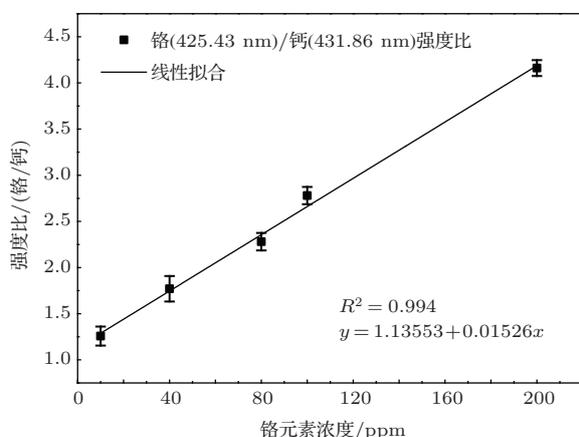


图 5 明胶样品中铬元素的定标曲线

表 2 依据内标法定标曲线测量出铬含量与配制样品含量的相对误差

配制样品含量/ppm	测量含量/ppm	相对误差/%
10	10.24	2.4%
40	41.76	4.4
80	81.63	2.04
100	102.07	2.07
200	196.4	1.8%

强度的差异, 继而造成相对误差较大^[17]. 利用 LIBS 技术, 采用内标法定量分析食用明胶中的铬元素含量与实际值符合得比较好, 最大相对误差为 4.4%, 具有很好的测量精确度.

4 结 论

本文利用 LIBS 技术, 对食用明胶中的金属铬元素含量进行实验研究. 实验测定波段为 420—433 nm 范围内, 鉴别并确定 Cr 元素特征谱线 CrI: 425.43 nm 为分析谱线. 通过优化 LIBS 系统实验参数发现, 在样品浓度较高时应选择光谱采集延迟时间为 1.7 μ s; 使用内标法定量分析, 选取钙元素的 CaI: 431.86 nm 作为内标线, 并绘制出了铬元素分析谱线强度与样品中铬含量相关的定标曲线; 与此同时研究发现 Cr 元素在 10—200 ppm 范围内, 铬元素含量与分析谱线强度具有很好的线性关系; 采用内标法定量分析食用明胶中的铬元素含量与实际值符合得比较好, 最大相对误差为 4.4%, 具有很好的测量精确度. 下一步我们将在更低浓度范围内进一步测量 Cr 元素的含量曲线, 为 LIBS 技术在药品安全领域的广泛应用提供参考, 结合我们正在自行研制小型化的 LIBS 实验装置, 最终可实现该技术在药品安全领域的广泛应用.

参考文献

- [1] Chen Z J, Li H K, Liu M, Li R H 2008 *Spectrochim. Acta B* **63** 41
- [2] Liu D M, Lu D S, Li Z G, Lu L, Lei Z L 1993 *Chin. Phys. Lett.* **10** 12
- [3] Liu J, Tao H Y, Gao X, Hao Z Q, Ling J Q 2013 *Chin. Phys. B* **22** 044206
- [4] Dong M R, Lu J D, Li J 2011 *Acta Opt. Sin.* **31** 1 (in Chinese) [董美蓉, 陆继东, 李军 2011 光学学报 **31** 1]
- [5] Fornarini L, Spizzichino V, Colao F, Fantoni R, Lazic V 2006 *Anal. Bioanal. Chem.* **385** 272
- [6] Melessanaki K, Papadakis V, Balas C, Anglos D 2001 *Spectrochim. Acta Part B* **56** 2337
- [7] Corsi M, Cristoforetti G, Hidalgo M, Legnaioli S, Palleschi V, Salvetti A, Tognoni E, Vallebona C 2006 *Appl. Geochem.* **21** 748
- [8] Zhang D C, Ma X W, Zhu X L, Li Bin, Zu K L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6348 (in Chinese) [张大成, 马新文, 朱小龙, 李斌, 祖凯玲 2008 物理学报 **57** 6348]
- [9] Sall B, Cremers D A, Maurice S, Wiens R C 2005 *Spectrochim. Acta Part B* **60** 479
- [10] Radziemski L, Cremers D A, Benelli K, Khoo C, Harris R D 2005 *Spectrochim. Acta Part B* **60** 237
- [11] Shen X K, Liu Y F 2008 *Appl. Opt.* **47** 11

- [12] Jung E C, Lee D H, Yun J G, Yeon J W, Song K 2011 *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.* **66** 9
- [13] Wang C L, Liu J G, Zhao N J, Ma M J, Wang Y, *et al.* 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 125201 (in Chinese) [王春龙, 刘建国, 赵南京, 马明俊, 王寅, 等 2013 物理学报 **62** 125201]
- [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] Sun D X, Sun M G, Dong C Z, Wang X L, Zhang D C, Ma X W 2011 *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 2011 物理学报 **59** 4571]
- [16] 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, 张玉均, 刘建国 2011 物理学报 **60** 045206]
- [17] Cui Z F, Zhang X Y, Yao G X, Wang X L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4506 (in Chinese) [崔执凤, 张先炎, 姚关心, 汪小丽 2006 物理学报 **55** 4506]
- [18] National Institute of Standards and Technology, Atomic Spectral Database. <http://physics.nist.gov>
- [19] Xie C L, Lu J D, Yao S C, Liang J J 2011 *Laser and Optoelectr. Prog.* **48** (in Chinese) [谢承利, 陆继东, 姚顺春, 梁俊杰 2011 激光与光电子学进展 **48**]
- [20] Xin R X, *et al.* 2004 *Plasma Atomic Emission Spectroscopy Analysis* (Beijing: Chemical Industry Press) p-p123-130 (in Chinese) [辛仁轩, 等 2004 离子体原子发射光谱分析 (北京: 化学工业出版社) 第 123—130 页]

Quantitative analysis of chromium in edible gelatin by using laser-induced breakdown spectroscopy*

Zhang Ying^{1)2)†} Zhang Da-Cheng¹⁾ Ma Xin-Wen¹⁾ Pan Dong¹⁾²⁾ Zhao Dong-Mei¹⁾

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

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

(Received 23 January 2014; revised manuscript received 27 March 2014)

Abstract

We quantitatively analyze the concentration of element chromium in edible gelatin sample by the laser-induced breakdown spectroscopy. As the excitation source, Nd : YAG pulsed laser (wavelength 355 nm) is used to generate a laser plasma in edible gelatin. We study the relationship between spectral intensity and delay time, and find that the optimal condition is 1.7 μ s. The experimental data show that the relation between the spectral line intensity (CrI: 425.43 nm) and the concentration of chromium is linear when we use the internal standard method to quantitatively analyze the concentration of chromium in a range from 10 ppm to 200 ppm. This study shows that internal standard method of quantitative analysis works well on measuring the chromium concentration in edible gelatin.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, quantitative analysis, calibration curve, chromium

PACS: 52.50.Jm, 32.30.-r, 42.62.Fi

DOI: 10.7498/aps.63.145202

* Project supported by the Program for Instrument Function Development of the Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. YG2012080).

† Corresponding author. E-mail: ZhangYing@impcas.ac.cn