

LIBS 技术对羊毛脂复合物中重金属元素的成分分析*

徐卫青^{1,2†} 孙 逍² 石 秀² 赵丹萌² 陈 文² 何飞飞²

¹中国科学技术大学 国家同步辐射实验室,安徽 合肥 230029;

²蚌埠学院 理学院,安徽 蚌埠 233030

收稿日期:2017-9-27;接收日期:2017-10-15

【摘要】 利用激光诱导击穿光谱技术对市面上某型号口红的羊毛脂复合物中重金属元素进行分析,使用波长为 532 nm 的激光在口红表面击穿诱导高温等离子体,通过对 MCP 增益、延迟、门宽三个参数的优化来获得最佳光谱。由发射光谱线的强度计算等离子体的电子温度,研究了激光诱导等离子体的电子温度随时间演化的特性。

关键词: 激光诱导击穿光谱,等离子体,电子温度,重金属元素,口红

PACS: 52.50.Jm, 42.62.-b

1 引 言

随着经济的快速发展,人们的生活水平逐渐提高,化妆品渐渐深入到日常生活中。同时,化妆品的安全性问题也引起了广泛关注,尤其是其中是否含有超标重金属。口红的主要成分为蜡类和油脂类,另加色料和香料。根据以往的新闻报道,许多品牌的口红都含有不同种类和含量的重金属,常见的重金属有:铬,钴,钛,锰,镉,镍,铜,汞,铝,铅等。长期使用含有重金属的口红会导致重金属中毒,进而就可能引发神经衰弱,乏力,失眠,烦躁(汞),或者色素沉着,疼痛(砷)和便秘,贫血(铅)等症状,严重者甚至可能引发胃癌。随着激光诱导击穿光谱技术(Laser-induced-breakdown spectroscopy, LIBS)逐渐成熟,其作为一项分析技术不仅在实验室而且在许多实际应用领域(如环境监测、深海原位探测、星际探测等)得到广泛应用。LIBS 可应用于固体、气体和液体样品的痕量分析,比如对土壤^[1,2]、珠宝^[3]、矿物^[4,5]、文物^[6]中元素的痕量分析,并取得了很好的分析效果。Ota Samek 等人^[7]利用 LIBS 分析了牙齿中的

Ca、P 及 Li、Sr、Ba、Na、Mg、Zn、C 元素含量,能准确鉴定病人有无病齿。Casini 等人^[8]使用 LIBS 技术对空气中的几种元素进行探测,获得 Cl 元素 449.0 nm 谱线的检测限为 60 ppm, S 元素的 415.3 nm 谱线检测限为 200 ppm, P 元素的 442.1 nm 的检测限为 200 ppm, Na 元素的 371.1 nm 的检测限为 110 ppm, Hg 元素的 404.7 nm 的检测限为 50 ppm。LIBS 技术亦可以应用到液体的痕量分析中,如污水成分的检测与控制、液体药物生产的在线监控^[8,9]等。2004 年 A. De Giacomo 等人将激光束直接聚焦到 AlCl₃, NaCl, CaCO₃ 和 LiF 溶液内部^[10],当激光能量达到 400 mJ 时探测到金属元素的 LIBS 信号。

本文采用 LIBS 技术对口红中重金属元素进行检测。与传统的光谱检测手段相比,LIBS 技术检测装备操作简便,分析时间短,无须对样品预先处理且可对多种成分同时进行分析,可以实现对痕量污染物的快速、无接触和在线探测,是一种非常便捷、强大的分析手段。对于口红的成分检测,曾有利用 SEM-EDS 技术对不同品牌口红中的无机成分进行分析^[11],目前尚未有 LIBS 技术应用在口红中的元

* 国家自然科学基金(No.11604003)资助的课题。

† xuwq412@mail.ustc.edu.cn

素分析上,本文将介绍利用 LIBS 技术对口红中元素检测的方法和获得的有关重金属元素分析结果.

2 实验原理

激光诱导击穿光谱技术随着激光的诞生应运而生,高功率密度的激光使样品表面汽化,产生处于激发态的原子和离子,而激发态原子和离子的发射谱线可用于样品中元素的种类鉴定和含量的分析.在局域热平衡近似(LTE)下,对应两个能级 E_k 和 E_i 跃迁的原子线强度可用下式表示

$$I_{\lambda}^{ki} = N_s A_{ki} \frac{g_k e^{-(E_i/K_B T)}}{U_s(T)} \quad (1)$$

其中 λ 为跃迁的波长, N_s 为原子数密度(单位:粒子数/立方厘米), A_{ki} 为谱线的跃迁几率, $U_s(T)$ 为等离子体温度下该类的配分函数,发射线的强度 I_{λ}^{ki} 单位为光子数/立方厘米. g_k 是某能级的统计权重, K_B 是玻尔兹曼常数.在实际测量过程中,考虑到光接收系统的效率,实验测定谱线强度可表示为

$$\overline{I_{\lambda}^{ki}} = F C_s A_{ki} \frac{g_k e^{-(E_i/K_B T)}}{U_s(T)} \quad (2)$$

其中 $\overline{I_{\lambda}^{ki}}$ 为测量的线强度, C_s 为该发射线所对应的原子含量, F 为实验参数(包括接收系统的光学效率和等离子体温度以及体积).

等离子体温度描述的是局部空间中所有粒子达到热平衡状态时的共同温度,并不是代表单个粒子的温度.在 LTE 条件下,假设等离子体中某种元素上下能级布局满足 Boltzmann 分布,该元素辐射谱线强度 I 对应于上能级 i 和下能级 j 之间的跃迁为:

$$I_{\lambda}^{ki} = N_s A_{ki} \frac{g_k e^{-(E_i/K_B T)}}{U_s(T)} \quad (3)$$

对上式进行变形,再对两边取对数可得

$$\ln\left(\frac{I_{\lambda}}{g_k A_{ki}}\right) = -\frac{1}{k_B T} E_k + \ln\left(\frac{hc N_s}{4\pi U_s(T)}\right) \quad (4)$$

不妨令 E_k 为 x , $\ln\left(\frac{I_{\lambda}}{g_k A_{ki}}\right)$ 为 y , $-\frac{1}{k_B T}$ 为斜

率 k , $\ln\left(\frac{hc N_s}{4\pi U_s(T)}\right)$ 为 b ,从而得到直线方程

$$y = kx + b \quad (5)$$

通过多点作图并拟合成一条直线,利用该直线的斜率数值即可得到等离子体的电子温度.

3 实验装置

本实验的实验装置如图 1 所示,主要由激光光源、光束传输系统、信号采集系统三部分组成.实验时,由 Nd:YAG 激光器发出的 532 nm 波长的激光束经焦距为 10 cm 的凸透镜聚焦至口红样品表面,产生的激光诱导等离子体发出的光谱由光接收器经光纤耦合至 Andor 光谱仪进行分光,ICCD 将光信号转换为电信号传至计算机,由软件进行光谱数据分析.DG535 数字信号延迟发生器用来控制激光出光(激光能量)和光谱数据采集之间的延迟.

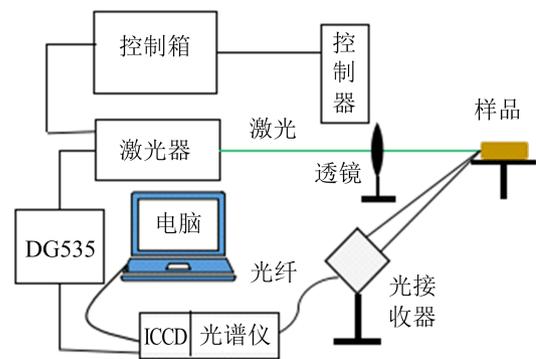


图 1 LIBS 实验装置示意图

4 实验参数优化

4.1 ICCD 的 MCP 增益参数优化

为优化 ICCD 的 MCP 增益对光谱信号采集的影响,在 DG535 延迟为 882 μ s, ICCD 延迟为 1500 ns、门宽为 100 ns 下,改变 MCP 增益,获得不同增益下的光谱数据,如图 2 所示.可见,当 MCP 增益为 3000 时得到的光谱信号最强,信噪比最高,元素发射谱线最为明显.

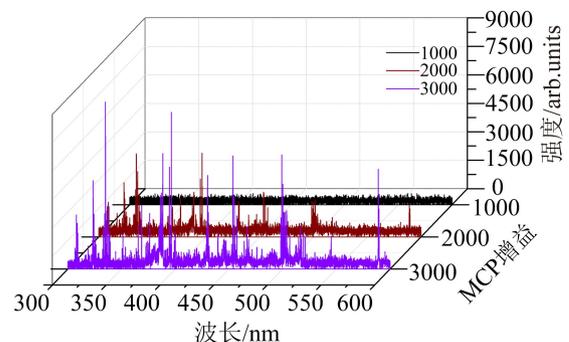


图 2 不同 MCP 增益下的 LIBS 光谱图

4.2 ICCD 曝光延迟进行优化

样品等离子体不同时刻发射的光谱是不同的,本实验中,不断地调整曝光延迟时间,测定不同延时下口红样品中元素的发射光谱.在 DG535 延迟为 882 μ s, MCP 增益为 3000, ICCD 门宽为 100 ns 下,获得不同曝光延迟下的发射光谱,如图 3 所示.随着曝光延迟时间的增加,发射光谱信号强度先增加后减弱,延迟为 1500 ns 时得到的光谱信号最强.

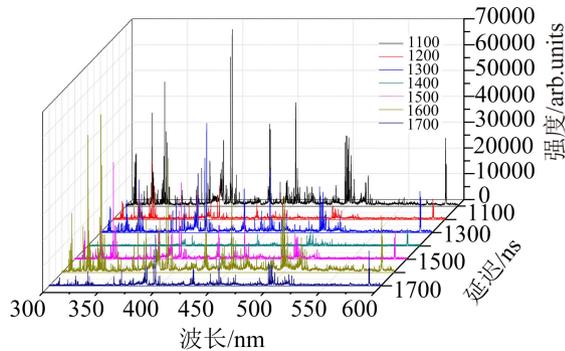


图 3 不同曝光延迟下的 LIBS 光谱图

4.3 ICCD 门宽进行优化

在 DG535 延迟为 882 μ s, MCP 增益为 3000, ICCD 曝光延迟为 1500 ns 下,获得不同门宽下的发射光谱,如图 4 所示.可见,随着门宽的增加,信号强度由弱变强,再由强变弱,在 300 ns 时信号最强.

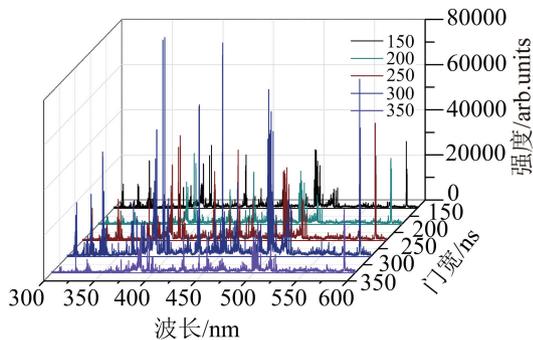


图 4 不同门宽下的 LIBS 光谱图

4.4 等离子体电子温度含时演化特性

在 DG535 延迟为 882 μ s, MCP 增益为 3000, ICCD 曝光延迟为 1500 ns、门宽为 300 ns 下,获得了口红激光诱导等离子体的最佳光谱,如图 5 所示.可见,样品中含有 Ti 和 Na 元素.钛元素有 8 条明显的特征谱线,我们选取其中 4 条 Ti II 谱线进行分析(307.919 nm、323.496 nm、334.963 nm 和 376.170 nm),这些谱线相对应的跃迁能级能量差、光谱强度

和跃迁几率参数如表 1 所示.

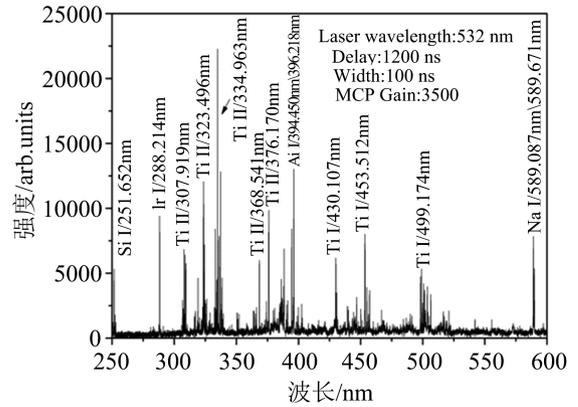


图 5 激光波长为 532 nm 下的最佳光谱

表 1 谱线对应的跃迁能级能量差、光谱强度和跃迁几率参数

波长/nm	$E_i \sim E_k / eV$	光谱强度	$gk * Ak / s^{-1}$
307.919	0.027~4.054	6 950.91	8.04E+08
323.496	0.048~3.880	12 141.1	1.71E+09
334.963	0.048~3.749	22 267	2.02E+09
376.170	0.573~3.869	9 852.88	7.20E+08

将以上数据代入公式(5)并拟合得到直线的斜率,即可获得不同延迟下的等离子体电子温度.图 6 为延迟为 1200 ns 时的拟合结果,直线斜率为 -1.035,电子温度为 11203.78 K.

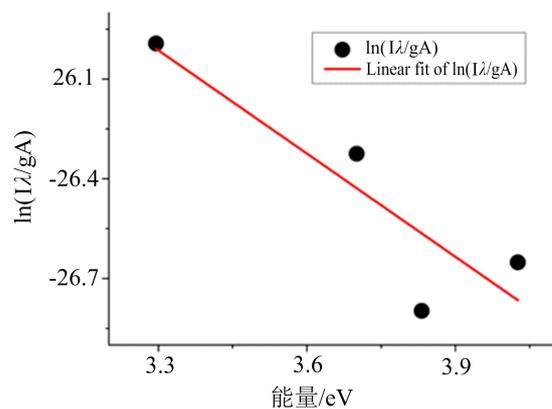


图 6 延迟为 1200 ns 时电子温度的拟合直线

以此类推,可以得到不同延迟下的等离子体电子温度,如图 7 所示.可见,延迟为 1100 ns~1200 ns 时,电子温度下降较快;延迟为 1200 ns~1700 ns 时,电子温度下降相对较缓慢.

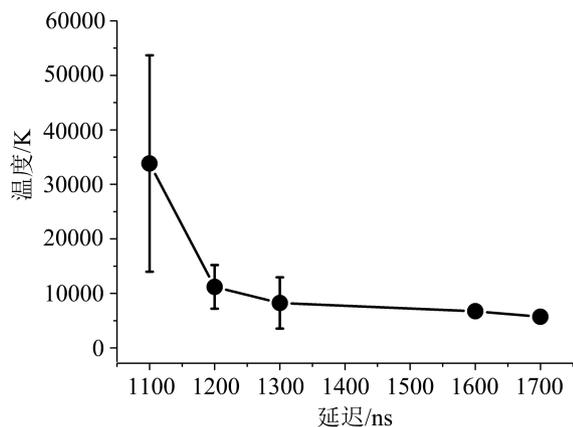


图7 激光波长为 532 nm 时等离子体电子温度随延迟变化关系

5 结 论

本实验通过对光谱仪的曝光延迟、门宽和 MCP

增益等参数进行优化,得到了在激光波长为 532 nm 时,最优参数为 MCP 增益为 3 000,延迟为 1 500 ns,门宽为 100 ns.实验测得口红样品中含有 TiI, TiII, NiI, NaI, KI, SiI, AlI, SiI, Ir I, ArII 和 SiI 等元素的谱线,并且根据 TiII 光谱线数据计算了不同延迟下等离子体的电子温度,获得了等离子体电子温度含时演化行为,发现在延迟为 1 100 ns~1 200 ns 时,电子温度下降较快;延迟为 1 200 ns~1 700 ns 时,电子温度下降相对较缓慢.由此可见,LIBS 技术对此款口红产品进行重金属元素分析过程简单、快捷,与传统的分析方法相比,样品事先不需要进行复杂的处理,获得的结果准确、可靠,具有很高的可重复性.另外,样品中富含的重金属元素 Ti、Al 和 Ni,长期使用可能会对人体健康产生潜在影响,需要报相关部门给予检测、检查,一旦查处,应停止销售.

参 考 文 献

- [1] M.F. Bustamante, C.A. Rinaldi, J.C. Ferrero, *SpectrochimicaActa Part B.*, **57** (2002), 303.
- [2] 许洪光,管士成,傅院霞,张先,许新胜,季学韩,凤尔银,郑荣儿,崔执凤, *中国激光*, **34** (2007), 577.
- [3] L.EGarcı · a-Ayuso, JAmador-Hernández, J.MFernández-Romero, M. DLuque de Castro, *AnalyticaChimicaActa.*, **457** (2002), 247.
- [4] Q. Sun, M. Tran, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *AnalyticaChimicaActa.*, **413**(2000), 187.
- [5] SRosenwasser, GAsimellis, B Bromley, R Hazlett, JMartin, T Pearce, *AZigler, SpectrochimicaActa Part B.*, **56** (2001), 707.
- [6] F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni, S. Pershin, *SpectrochimicaActa Part B.*, **57** (2002), 1167.
- [7] Ota Samek, Helmut H Telle, David CS Beddows, *BMC Oral Health.*, **1**(2001), 1.
- [8] M. Casini, M. A. Harith, V. Palleschi, A. Salvetti, D.P. Singh, M. Vaselli, *Laser and Particle Beams*, **9** (1991), 633.
- [9] M. A. Gondal, T. Hussain, *Talanta*, **71** (2007), 73.
- [10] A.DeGiacomo, M.Dell'aglio, O.De Pascale, *Appl.Phys.A*, **79** (2004), 1035.
- [11] 黄娟娟, *湖南警察学院学报*, **13** (2001), 82.

The Heavy Metal Element Analysis of Lanolin Complex by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

XU Weiqing^{1,2†} SUN Xiao² SHI Xiu²
ZHAO Danmeng² CHEN Wen² HE Feifei²

¹ National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, Anhui, China;

² School of Science, Bengbu University, Bengbu 233030, Anhui, China

Received date: 2017-9-27; accepted date: 2017-10-15

【Abstract】 The heavy metal elements of a certain type of lipsticks produced by Maybelline in the market have been analyzed by laser-induced breakdown spectroscopy. The laser with wavelength of 532 nm was focused on the surface of the lipstick to create high temperature plasma, and the optimum spectra were obtained by optimizing the parameters of MCP Gain, delay and width. The electron temperatures of plasma were calculated by the intensities of emission spectra, and the time evolution characteristics of the electron temperature of the laser-induced plasma were studied.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, plasma, electron temperature, heavy metal element, lipstick

PACS: 52.50.Jm, 42.62.-b