

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250331007

引用格式: 徐彬彬, 张书迪, 徐周毅, 等. 光纤激光诱导击穿光谱法快速测定铝箔纸中微量元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(14): 97-104.

XU BB, ZHANG SD, XU ZY, *et al.* Fast detection of trace elements in aluminum foil by fiber laser induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(14): 97-104. (in Chinese with English abstract).

光纤激光诱导击穿光谱法快速测定铝箔纸中微量元素

徐彬彬¹, 张书迪^{1*}, 徐周毅², 梁志森³, 陈芳芳¹, 王贵弘¹

(1. 厦门医学院天然化妆品福建省高校工程研究中心, 厦门 361023; 2. 厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院, 厦门 361102; 3. 广州检验检测认证集团有限公司, 广州 511447)

摘要: **目的** 建立基于光纤激光诱导击穿光谱技术的安全、快速、经济、可靠的铝箔纸中微量元素的检测方法。**方法** 使用标准物质评估经激光脉宽、能量、重复频率和扣基线优化后的激光诱导击穿光谱法的灵敏度和检出限, 应用于市售铝箔纸样品的检测, 分析样品中的微量元素含量。**结果** 大多数元素校准曲线回归系数可达0.99, 分析灵敏度与检出限从高到低的排序是锰(Mn)>铬(Cr)>铜(Cu)>钛(Ti)>镁(Mg)>铁(Fe)>锌(Zn)>硅(Si), 所有元素的留一法交叉验证平均相对误差为14.45%。27种铝箔纸样品的8种微量元素检测结果显示, Fe、Si元素检出概率高, Cu、Ti元素检出概率低, Cr、Mg、Mn、Zn元素均未检出。**结论** 本方法无需样品制备, 分析速度快, 同时可检测多种元素, 各元素的分析灵敏度均较高, 有望成为铝箔纸中微量元素的快速检测的可靠方法。**关键词:** 光纤激光器; 激光诱导击穿光谱; 铝箔纸; 快速检测; 微量元素

Fast detection of trace elements in aluminum foil by fiber laser induced breakdown spectroscopy

XU Bin-Bin¹, ZHANG Shu-Di^{1*}, XU Zhou-Yi², LIANG Zhi-Sen³,
CHEN Fang-Fang¹, WANG Gui-Hong¹

(1. Engineering Research Center of Natural Cosmeceuticals College of Fujian Province, Xiamen Medical College, Xiamen 361023, China; 2. Peng-tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 3. Guangzhou Inspection and Testing Certification Group Company Limited, Guangzhou 511447, China)

ABSTRACT: Objective To establish a safety, rapid, cost-effective and reliable analytical method for trace elements detection in aluminum foil based on fiber laser induced breakdown spectroscopy. **Methods** Using standards to evaluate analytical sensitivity and limit of detection of fiber laser induced breakdown spectroscopy after optimization of laser pulse width, pulse energy, repetition rate and baseline-correction, and the optimized method was applied to

收稿日期: 2025-03-31

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2022J0123); 厦门市自然科学基金项目(3502Z20227312); 厦门医学院青年引进人才培育项目(K2023-15); 国家市场监督管理总局科技计划项目(2023MK135)

第一作者: 徐彬彬(1989—), 女, 硕士, 实验师, 主要研究方向为光谱分析仪器及方法的开发。E-mail: 201900010461@xmmc.edu.cn

*通信作者: 张书迪(1991—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为光谱分析仪器及方法的开发。E-mail: zsd@xmmc.edu.cn

analyze trace elements in aluminum foil samples. **Results** Calibration curves for most elements achieved regression coefficients up to 0.99. Detection sensitivity and limit of detection followed the descending order of Mn>Cr>Cu>Ti>Mg>Fe>Zn>Si, and the average relative error of leave-one-out cross validation of all the elements was 14.45%. The detection results of 8 kinds of trace elements in 27 kinds of aluminum foil samples showed that Fe and Si were frequently detected, while Cu and Ti elements were rarely detected and Cr, Mg, Mn and Zn elements were not detected. **Conclusion** This method requires no sample preparation, offers rapid analysis speed, and enables simultaneous multi-element detection with high sensitivity, which promisingly makes it a reliable approach for rapid determination of trace elements in aluminum foil.

KEY WORDS: fiber laser; laser induced breakdown spectroscopy; aluminum foil; fast detection; trace elements

0 引言

铝箔纸常用作食品包装烹饪材料,具有保温、防水、密封和传导的作用。不仅能帮助食物在烧烤、烘焙等烹调中均匀受热,防止食物烧焦,在食材的冷藏储存、密封保温、分隔热源等方面,也能发挥作用,极大提升了生活便利性,受到广大消费者的欢迎^[1]。铝箔纸由铝制成,但生产过程中可能混有其他合金元素或杂质,因此可能存在铅、镉等重金属超标的问题,存在食品安全隐患^[2-3]。铝箔生产时为达到某些性能要求(如拉伸强度、硬度、耐磨性、耐腐蚀性、电导率等)而可能添加一种或多种金属或非金属元素。其中金属合金元素如铝、铜(Cu)、铬(Cr)、锰(Mn)、钼、镍、锌(Zn)、锡、钴等;非金属合金元素如碳、硅等。生产、加工过程中亦可能混有残留的非有意添加的杂质元素。GB 4806.9—2023《食品安全国家标准 食品接触用金属材料及制品》规定合金元素迁移量指标规定, Cr: 不得超过 0.25 mg/kg, Cu: 不得超过 4.00 mg/kg, Mn: 不得超过 2.00 mg/kg, Zn: 不得超过 5.00 mg/kg。铝及铝合金材料中金属基材和金属镀层中杂质元素含量要求砷不得超过 0.01%(质量浓度), 镉、铅、汞总含量不得超过 0.01%(质量浓度)。按照规定合金元素迁移量检测接触不同的食物及不同的烹饪方式的迁移实验方法均不同,实验步骤烦琐且耗时。因此,有必要开发铝箔纸中微量元素含量简便、快速的直接检测方法。安全标准中已明确规定 Cr、Cu、Mn、Zn 的要求,虽未明确铁(Fe)、镁(Mg)、钛(Ti)、硅(Si)的含量要求,但在铝合金的生产过程中亦常混有一定量的其他元素,食用过量亦存在安全风险,因此,本研究对铝箔纸中 Cr、Cu、Mn、Zn、Fe、Mg、Ti、Si 8 种元素进行检测。

当前常用的检测方法有原子吸收分光光度法(atomic absorption spectrometry, AAS)、电感耦合等离子体-发射光谱法(inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES)或电感耦合等离子体-质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)^[4]。这些方法虽具有稳定性好、适用范围广等优点,但检测前需用大量强酸消解铝质金属样品,容易产生环境污染,且强酸与金属反应剧烈,有

一定的危险性。当检测样本量较大时,因实验步骤较烦琐、耗时,需要耗费大量时间和人力。另外, AAS、ICP-OES 和 ICP-MS 等仪器较为昂贵,使得样品检测成本较高。因此开发安全、高效、环保、经济的检测方法尤为重要。

激光诱导击穿光谱法(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)具有仪器结构简单、无需样品前处理、分析速度快、可原位分析等优点而被运用在材料科学^[5-6]、法证鉴定^[7-8]、地质学^[9-10]、农业^[11]、考古学^[12]、生命科学^[13]等广大领域中。光纤激光器是激光器的一种特定类型,与传统的固体、气体或半导体激光器相比,在结构、性能和应用上存在显著优势,其具有价格低、光束质量高、可靠性高、操作及维护简单等优点。经过研究者们验证,使用了光纤激光器的激光诱导击穿光谱法(fiber laser-laser induced breakdown spectrometry, FL-LIBS)在信噪比、校准曲线线性度和检出限(limit of detection, LOD)等分析效能参数上与普遍使用的灯泵浦固体激光器类似^[14-17],甚至能够获得更为简单谱图^[18]。部分学者研究了进一步提高其检测灵敏度、LOD 和分析准确度的方法,如开发双激光架构^[19-22]、额外引入电火花激发源^[23-27]、开发扣背景算法等^[28-30],扩大了其使用范围,促进了 FL-LIBS 的发展。但目前较少有基于 FL-LIBS 开发铝箔纸中微量元素的快速检测方法的报道。张书迪等^[31]基于 FL-LIBS 开发了铝合金中重金属 Cr 的检测方法,但尚未涉及其他微量元素的检测,且定量分析性能有待进一步提高。本研究拟基于前期研究成果,开发铝箔纸中其他微量元素的检测方法,并进一步优化实验参数、提高检测能力,为市面上铝箔纸样品中微量元素的快速检测提供准确、快速、绿色、经济的检测方案。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

铝合金国家标准品 ZBY523a、ZBY524a、ZBY528、ZBY531、ZBY533、ZBY534、ZBY538、ZBY540(济南众标科技有限公司),各标准品中各元素含量如表 1 所示;铝合金薄板(清河县宏昌金属材料有限公司);27 种不同品牌铝箔纸,品牌信息如表 2 所示。

表 1 铝合金标准品中各元素的质量浓度(%)
Table 1 Mass concentration of each element in the aluminum alloy standards (%)

标准品编号	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn
ZBY523a	0.2570	0.2900	0.546	1.0000	0.0940	0.640	0.0220	0.0170
ZBY524a	0.0200	0.0710	0.187	0.5400	0.0550	0.419	0.0055	0.0130
ZBY528	0.0007	0.0006	0.086	0.0072	0.0014	0.046	0.0097	0.0028
ZBY531	0.0150	0.2430	0.284	0.5410	0.0530	9.380	0.0500	0.0720
ZBY533	0.0025	1.0700	0.215	0.4000	0.3940	7.940	0.2040	0.0032
ZBY534	0.0320	2.0900	1.330	0.0320	0.2100	10.330	0.0470	0.2170
ZBY538	0.0022	0.0900	0.396	0.0046	1.0800	0.079	0.0360	0.0033
ZBY540	0.0012	0.0057	0.082	0.5990	0.0016	0.509	0.0160	0.0026

表 2 27 种铝箔纸品牌信息
Table 2 Commercial information of 27 kinds of aluminum foil brands

编号	品牌	编号	品牌	编号	品牌
1	美嘉南	10	佳能	19	妙玛
2	皓原	11	马大帅	20	Labshark
3	展艺	12	茶花	21	炊大皇
4	洁成	13	法禧龙	22	好媳妇
5	妙洁	14	美丽雅	23	尚烤佳
6	旭包鲜	15	麦思琪	24	巴比客
7	Heavy Duty	16	和生	25	东洋
8	佳得美	17	箔洱特	26	悦心可
9	克林莱	18	优奥	27	Biosharp

1.2 仪器与设备

1064 nm YDFLP-50-M8 光纤激光器(深圳市杰普特光电股份有限公司); Y100WA 100*100 电动二维移动平台(北京江云光电科技有限公司); HS2048 四通道高分辨光纤光谱仪(上海如海光电科技有限公司)。

1.3 实验方法

(1) 仪器架构

FL-LIBS 分析平台架构如图 1 所示。相较前期研究而言, 本研究所用光纤激光器具备更高的单脉冲能量。激光脉冲经由反射镜反射后, 再经过聚焦透镜聚焦至样品表面产生等离子体, 其发射的光由 4 个芯径为 600 μm 的光纤线进行收集并传输至微型光纤光谱仪中(采集范围: 152~563 nm, 仪器半峰宽: 0.11 nm)。光纤激光器、微型光谱仪和二维移动平台的协同控制由自制电子控制卡进行控制。

(2) FL-LIBS 实验方法

首先, 进行激光脉宽-能量综合优化。将铝合金薄板放在二维移动平台上, 并调节聚焦透镜位置使得激光聚焦于样品表面(焦距 63 mm)。激光波长 1064 nm, 触发频率如表 3 所示, 发射频率为 3 Hz。设置二维移动平台以 5 mm/s 的速度进行连续移动, 移动距离 15 mm, 光谱仪的积分时间

为 10 ms, 每个脉宽条件下, 分别使用其最高激光能量的 40%、60%、80%、100%进行实验, 如表 3 所示。在每个实验条件下做 50 次平行实验。

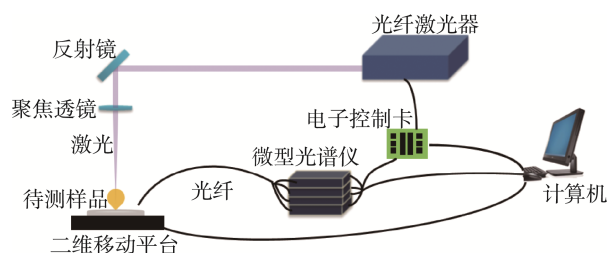


图 1 光纤激光诱导击穿光谱分析平台架构图
Fig.1 Schematic diagram of fiber laser induced breakdown spectroscopy analytical platform

表 3 光纤激光器可调脉宽与能量之间的关系
Table 3 Relationship between adjustable pulse width and energy of fiber laser

脉宽/ns	最大能量/mJ	触发频率/kHz	脉宽/ns	最大能量/mJ	触发频率/kHz
1	0.033	1500	45	0.556	90
2	0.056	900	60	0.625	80
4	0.089	560	80	0.714	70
6	0.125	400	100	0.769	65
9	0.167	300	150	2.083	24
13	0.238	210	200	2.500	20
20	0.333	150	250	2.941	17
30	0.455	110	350	4.167	12

其次, 根据上述实验结果, 选取最佳激光脉宽和能量参数, 进一步进行重复频率优化。激光频率设置为 50、100、150、200、250、300、350、400 Hz, 单次实验中发射激光总个数为 20 个, 光谱积分时间 1 s, 移动平台速度 5 mm/s, 移动距离 15 mm, 在每个实验条件下做 50 次平行实验。

最后, 对 27 种铝箔纸未知样品进行测量。对每份样品进行测定前, 事先用游标卡尺对其厚度进行测量, 并依此调整聚焦透镜位置, 使焦点始终位于样品表面。随后,

使用上述步骤中确定的最佳实验参数对每一份样品进行测量, 并收取光谱数据。对 27 种铝箔纸未知样品进行测量, 做 50 次平行实验。

1.4 数据处理

使用自行编写的 Labview 程序(v2020, 美国国家仪器有限公司)对 FL-LIBS 光谱数据进行扣基线、读取平均谱峰信号及计算标准偏差等初步处理操作, 使用 Origin 2024 软件对数据进行作图处理。在每个实验条件下做 50 次平行实验。

2 结果与分析

2.1 FL-LIBS 实验方法优化

2.1.1 基线评估与扣除

激光诱导等离子体在发生初期由于频繁的电子-电子碰撞会产生大量黑体辐射, 因此 LIBS 谱图通常有着很高的连续辐射信号, 如图 2 中黑色基线所示。过高的基线信号会对研究结果产生不利影响, 因此必须对实验结果进行扣基线优化处理。本研究采用 YAROSHCHYK 等^[32]针对 LIBS 谱图开发的移动窗口最小值扣背景算法, 该算法因原理简单、计算速度快、处理效果好而被大量运用。其计算原理见式(1):

$$B(i) = \sum_{j=i-2/w+1}^{j=i+w/2} \text{Min}(j) \times \text{rect}(i-j) \quad (1)$$

式中: $B(i)$ 为最终拟合的背景曲线; i 为谱图数据像素点序号; j 为位于点 i 窗口处的数据像素点序号; w 为移动窗口的长度(像素点个数); $\text{Min}(j)$ 为在该窗口内的数据最小值; $\text{rect}(i-j)$ 为方脉冲函数, 在窗口内的函数值为 $1/w$, 而在窗口外的函数值为 0。其中, $B(i)$ 、 $\text{Min}(j)$ 、 $\text{rect}(i-j)$ 的单位均为光谱信号强度值(任意单位, a.u.), i 、 j 、 w 均为自然数(无单位)。

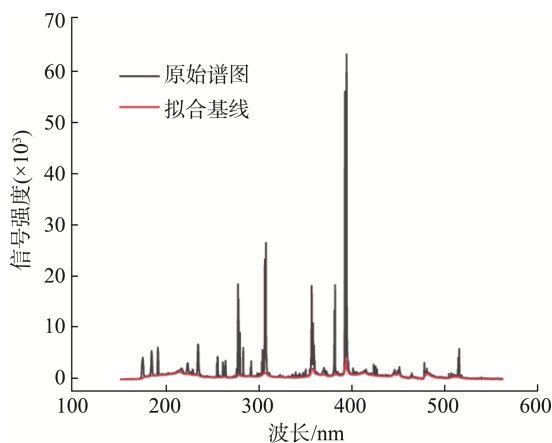


图 2 ZBY523a 铝标准的原始谱图(黑线)及拟合基线(红线)
Fig.2 Original spectrum (black line) and fitted baseline (red line) of the aluminum standard of ZBY523a

拟合结果如图 2 中红线所示, 背景线很好地贴合了原始谱图的整体底部。扣除基线后的谱图如图 3 所示, 可以看出, 扣除背景后谱图基线整体十分平缓且接近于 0, 说明扣背景效果良好。本研究参考文献[23]选取各元素谱线并标注在图 3 中, 其均为各元素的常见特征谱线。

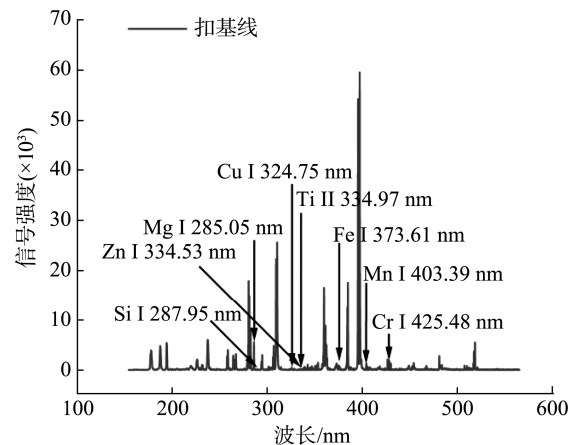


图 3 ZBY523a 铝标准的扣背景谱图
Fig.3 Baseline-corrected spectrum of the aluminum standard of ZBY523a

2.1.2 激光脉宽-能量综合优化

本研究中所用激光器可以对脉宽和能量进行调节, 依据激光器技术说明书设置以上两个参数, 其相对制约关系如表 3 所示。在每个脉宽下分别设置其最高能量的 40%、60%、80%、100%进行参数优化探索, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 同脉宽下信号随能量线性增长, 增长速度随脉宽变大而变慢, 但并非能量越大信号越强。信号强度同时取决于激光能量与脉宽, 理论上能量越大、脉宽越短(瞬时功率越强), 信号就越强。为了更清晰地展示最高信号强度的变化趋势, 将各个脉宽条件下可获得的最大信号强度数据取出并作图, 如图 5 所示。由图 5 可知, 脉宽低于 30 ns 时, 最高信号随着脉宽升高而迅速上升, 这主要是由

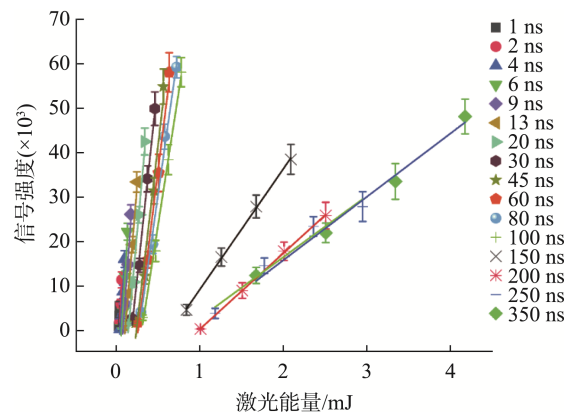


图 4 激光能量与脉宽对 LIBS 信号强度的影响
Fig.4 Influence of laser pulse energy and pulse width on LIBS normalized signal intensity

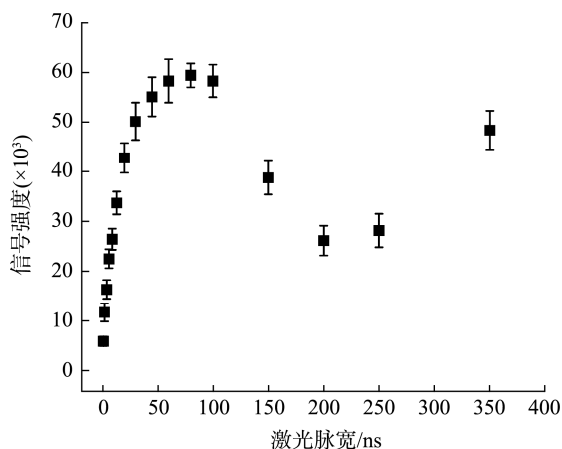


图 5 不同激光脉宽下最高 LIBS 信号强度变化图
Fig.5 Variation of maximum LIBS signal intensity under different laser pulse widths

于激光能量变大的原因,使得溅射量提升、等离子体温度变高。脉宽增加至 80 ns 时,最高信号缓慢上升,随后开始明显下降。原因可能是脉宽的提升延长了热量的弛豫过程,使得激发能量不能有效地聚集在被溅射的样品表面区域,降低了能量的利用率。而当脉宽进一步提升至 350 ns 时,最高信号强度又开始明显回升,表明增强的激光能量抵消了长脉宽的热量弛豫影响,在分析过程中重新占据了主导地位。综合以上讨论,最高信号出现在 80 ns,故本研究使用 80 ns、0.714 mJ 作为后续实验条件。

2.1.3 重复频率优化

重复频率为激光脉冲每秒发射的次数,不同的重复频率对信号强度有一定的影响。如图 6 所示,总体随着重复频率上升,信号有略微上升的趋势,但影响程度相对较轻。理论上重复频率达到一定阈值后会产生明显的热量累积效应,可以提高激光溅射量以及等离子体中分析物的粒子数量密度,有助于分析信号的提升。本研究中重复频率

影响较小,可能的原因为所研究的重复频率范围较窄,尚未达到热量累积效应发生所需要的阈值,而本研究所使用的高能量光纤激光器由于其软硬件原因,目前无法实现高于 400 Hz 的重复频率。综合以上结果,选取 400 Hz 的条件做后续实验。

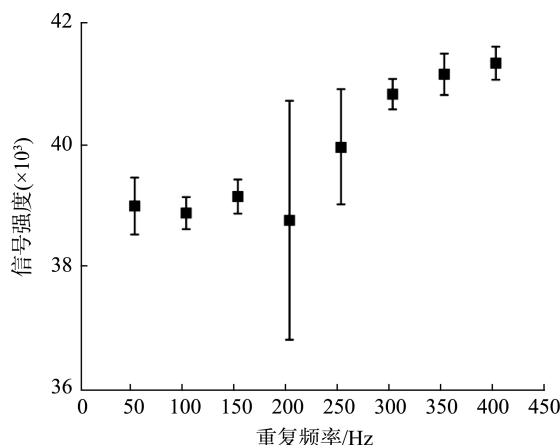


图 6 不同激光重复频率下最高 LIBS 信号强度变化图
Fig.6 Variation of maximum LIBS signal intensity under different laser repetition rates

2.2 微量元素定量分析能力评估

各元素校准曲线由铝合金国家标准品测得,结果如图 7 所示,回归系数均高于 0.94,其中 Cr、Mn 元素回归系数最高,可达 0.9937。另外,各元素的分析灵敏度(校准曲线斜率)如表 4 所示,从高到低的排序是 Mn>Cr>Cu>Ti>Mg>Fe>Zn>Si。其中灵敏度最高的是 Mn 元素。

为了进一步评估微量元素定量能力,计算了各元素的 LOD,其表达式见式(2):

$$LOD=3\sigma/S \tag{2}$$

式中:σ为噪音的标准偏差,即待测元素谱线周围的背景噪音数据的标准偏差值;S为该元素校准曲线的斜率。

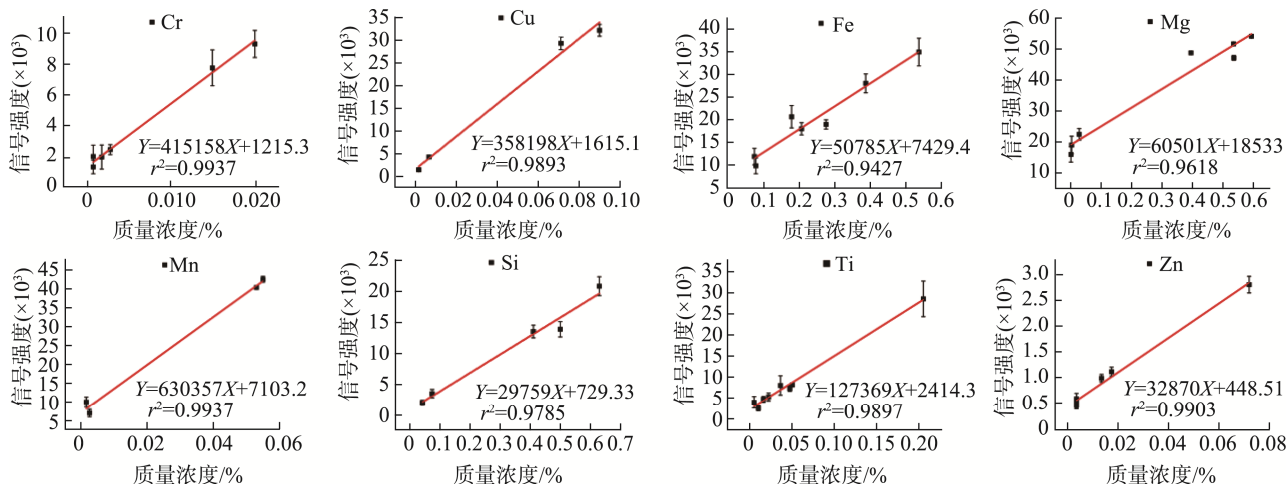


图 7 铝标准品中 8 种微量元素的 LIBS 校准曲线
Fig.7 LIBS Calibration curves of 8 kinds of trace elements in aluminum standards

表 4 铝样品中 8 种微量元素 LOD
Table 4 LOD for 8 kinds of trace elements in aluminum sample

	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn
灵敏度 S	415158	358198	50785	60501	630357	29795	127369	32870
噪音 σ	12.48	12.88	15.03	15.86	17.02	17.99	17.99	15.49
LOD/($\mu\text{g/g}$)	0.90	1.08	8.88	7.87	0.81	18.11	4.24	14.14

各元素 LOD 如表 4 所示, 从高到低的排序是 $\text{Mn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ti} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Si}$ 。Si 是最低的, 是因为它是非金属元素, 电离能较高, 其原子、离子激发跃迁所需要的能量也较高, 所以同等条件下较难被激发而发射特征谱线。Mn 是最高的, 是因为它的能级跃迁概率较高, 在等离子体冷却阶段(电子密度较低时)仍能保持较强信号。

为了评估方法的分析准确度, 本研究对各微量元素使用留一法交叉验证^[33]并计算其平均相对误差(average relative error, ARE), 其表达式见式(3):

$$\text{ARE}/\% = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\hat{x}_i - x_i|}{x_i} \quad (3)$$

式中: n 为样本数量, \hat{x}_i 为样本 i 的预测浓度, x_i 为样本 i 的实际浓度。

各元素平均相对偏差如表 5 所示, 从高到低的排序是 $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Si} > \text{Ti} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{Cr} > \text{Mn}$ 。总体来说, 所有元素的 ARE 值为 14.45%, 说明通过本方法基本能准确、快速地分析出物质中多种元素的含量情况。

表 5 各微量元素平均相对偏差(%)
Table 5 Averaged relative error of each trace element (%)

	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn
ARE	8.15	13.95	22.29	12.83	2.75	17.12	15.82	22.7

2.3 市售铝箔纸样品检测结果

27 种铝箔纸样品的 8 种微量元素检测结果见表 6, 如表所示, Cr、Mg、Mn、Zn 元素均未检出, Cu、Ti 元素检出频率较低, Fe、Si 元素检出频率较高, 几乎所有样品都有测出。为了更好的观察各微量元素的检出情况, 将各元素在所有样品中的数值进行平均并计算其标准偏差, 结果如图 8 所示。可以看出 Fe、Si 含量是最高的元素, 其在各样品中的检出频率也较高, 而相较之下, Cu 和 Ti 的含量非常低; 其次, 重金属 Cr 全部未检出, 说明市售铝箔纸安全性较高; 另一方面, 所有检出元素的标准偏差均较大, 说明不同样品中各元素的含量差异较大, 可能不同厂商在制造过程中使用了不同的工艺。

表 6 27 种铝箔纸样品的 8 种微量元素检测结果含量($\mu\text{g/g}$)
Table 6 Content of 8 kinds of trace elements detected in 27 kinds of brands of aluminum foil samples ($\mu\text{g/g}$)

元素	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn
1	N.D.	N.D.	989.78±179.39	N.D.	N.D.	692.03±59.83	N.D.	N.D.
2	N.D.	N.D.	1639.89±309.57	N.D.	N.D.	1377.40±258.88	N.D.	N.D.
3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	500.69±76.28	N.D.	N.D.
4	N.D.	14.78±3.57	1701.77±244.61	N.D.	N.D.	1234.26±240.53	N.D.	N.D.
5	N.D.	18.28±6.70	10.33±4.09	N.D.	N.D.	410.27±92.24	N.D.	N.D.
6	N.D.	69.60±14.75	557.39±92.84	N.D.	N.D.	1258.52±242.58	N.D.	N.D.
7	N.D.	N.D.	1479.02±148.31	N.D.	N.D.	1337.96±240.43	N.D.	N.D.
8	N.D.	8.43±4.71	N.D.	N.D.	N.D.	548.83±114.92	N.D.	N.D.
9	N.D.	30.62±8.05	N.D.	N.D.	N.D.	553.66±83.24	N.D.	N.D.
10	N.D.	3.57±6.48	N.D.	N.D.	N.D.	443.16±123.44	N.D.	N.D.
11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	374.76±82.08	N.D.	N.D.
12	N.D.	188.16±36.07	2733.83±336.05	N.D.	N.D.	1649.33±191.53	46.28±17.85	N.D.
13	N.D.	5.40±4.00	1906.21±324.68	N.D.	N.D.	1587.95±362.79	N.D.	N.D.
14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	462.74±129.88	N.D.	N.D.
15	N.D.	N.D.	343.61±52.96	N.D.	N.D.	1045.31±175.07	N.D.	N.D.
16	N.D.	7.24±6.53	49.86±15.88	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
17	N.D.	N.D.	495.75±28.16	N.D.	N.D.	832.04±122.82	N.D.	N.D.
18	N.D.	121.67±29.52	2207.98±433.86	N.D.	N.D.	906.65±104.08	N.D.	N.D.
19	N.D.	N.D.	111.35±27.45	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
20	N.D.	21.96±6.45	3005.57±590.74	N.D.	N.D.	1913.09±261.54	61.94±15.97	N.D.
21	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	450.14±91.11	N.D.	N.D.
22	N.D.	N.D.	1418.49±211.96	N.D.	N.D.	1182.18±207.93	N.D.	N.D.
23	N.D.	N.D.	2149.00±220.57	N.D.	N.D.	1106.53±261.21	N.D.	N.D.
24	N.D.	8.95±2.63	282.57±29.22	N.D.	N.D.	1120.68±155.99	N.D.	N.D.
25	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	543.53±78.44	N.D.	N.D.
26	N.D.	2.98±1.63	N.D.	N.D.	N.D.	575.98±90.39	N.D.	N.D.
27	N.D.	N.D.	1919.40±344.48	N.D.	N.D.	673.68±132.01	N.D.	N.D.

注: N.D.代表未检出。

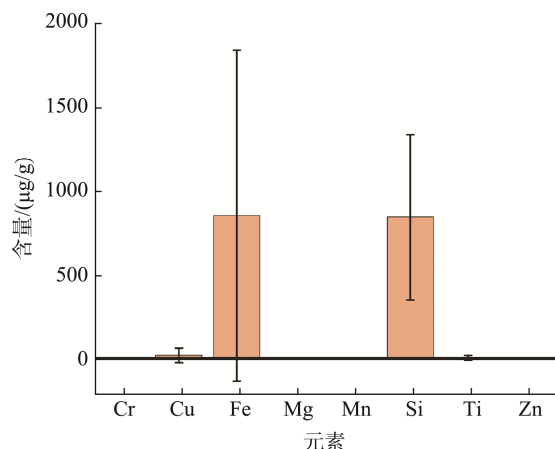


图 8 27 种铝箔纸样品中 8 种微量元素的平均含量
Fig.8 Average content of 8 kinds of minor elements in the 27 kinds of aluminum foil samples

3 讨论与结论

铝箔纸作为一种由高纯度铝经精密冷轧工艺制成的超薄金属箔材,其近乎完美的阻隔性能(气体、水汽、光线、气味)、突出的热反射特性、良好的机械加工适应性、可靠的化学稳定性和卫生安全性,以及优异的可回收性,成为一种在食品包装中不可或缺的关键功能材料。尤其在需要长期保护内容物品质免受环境因素(氧、湿、光、热、微生物)侵蚀的应用场景中,是其他单一材料难以替代的。生活中多场景、高频率的应用使产品的安全性越来越受到人们的重视。铝箔的生产工艺对其元素含量,尤其是有害元素具有显著影响,这直接关系到最终产品的食品安全性与材料性能。在铝箔生产中常添加少量合金元素(如 Fe、Si、Mn、Cu)以优化性能,Fe 和 Si 是常见的杂质元素,相关研究发现, Si 与 Fe 形成 Al-Fe-Si 相,可改善耐高温性能^[34]。本研究所有样品 Fe、Si 检出的含量最高, Cu、Ti 检出频率较低, Cr、Mg、Mn、Zn 均未检出,检测结果显示目前市售产品基本符合国家安全标准,与国家质量检测检测结果相符。

目前检测常用的原子光谱或质谱类仪器,需要用强酸消解样品,不环保、实验耗时且仪器成本较高。本研究基于 FL-LIBS,优化开发了一套铝箔纸中微量元素的快速检测方法,该方法无需样品制备,分析速度快,成本低廉,在标准物质的检测中各元素的分析灵敏度均较高, LOD 较低。未来在铝制食品包装乃至其他食品中元素的快速检测有很好的应用前景。但本研究亦存在一些缺陷,与课题组前期实验方法中使用的激光器型号、光谱仪通道数以及实验参数均不同,使得检出效果有差异,且两个研究中使用的样品也不同,造成了实验结果的差异。本研究中非金属元素 Si 的检测灵敏度较低,系该元素相对的光谱激发惰性所致;另外检测的相对标准偏差普遍 10%~20%之

间,属于偏高的水平,系由于激光与样品的作用过程较为剧烈,包含样品在激光作用下的融化、蒸发、等离子体形成、扩张、等离子体光屏蔽效应所致,造成了一定程度的检测过程的不稳定性。未来可额外引入辅助电离激发技术,如火花放电技术、磁场约束技术等进一步优化各元素的检测灵敏度和 LOD,并通过进一步优化实验装置和条件提高分析的精确度,以期将其应用在更多样品种类的分析检测中。

参考文献

- [1] 罗紫欣,林薇,王旭红,等. 食品包装材料及其发展[J]. 广东印刷, 2024, 3: 38-40.
- [2] LUO ZX, LIN W, WANG XH, *et al.* Food packaging material and its development [J]. Guangdong Print, 2024, 3: 38-40.
- [3] 覃文霞. 固相萃取分离-电感耦合等离子体发射光谱法测定食品包装铝材中镉、铜、锌、砷、铅、镍、锰和铬的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2015.
- [4] QIN WX. Study on solid phase extraction-determination of cadmium, copper, zinc, arsenic, lead, nickel, manganese and chromium in food packaging aluminum by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy [D]. Nanning: Guangxi University, 2015.
- [5] 杨晨煜, 谭晓霜, 梁雨, 等. 食品包装铝箔纸及其在烹饪条件下的铅镉迁移研究[J]. 现代预防医学, 2020, 47(19): 3579-3582.
- [6] YANG CY, TAN XS, LIANG Y, *et al.* Migration of lead and cadmium in aluminum foil for food packaging under standard and cooking conditions [J]. Modern Preventive Medicine, 2020, 47(19): 3579-3582.
- [7] 刘瑞佳, 武帅, 张震, 等. 食品用金属包装中有害物质检测技术研究进展[J]. 绿色包装, 2022, 3: 15-20.
- [8] LIU RJ, WU S, ZHANG Z, *et al.* Safety testing of food packaging material [J]. Green Package, 2022, 3: 15-20.
- [9] GARDETTE V, MOTTO-ROS V, ALVAREZ-LLAMAS C, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy imaging for material and biomedical applications: Recent advances and future perspectives [J]. Analytical Chemistry Journal, 2023, 95(1): 49-69.
- [10] XU F, MA S, ZHAO C, *et al.* Application of molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy: A review [J]. Frontiers in Physics, 2022, 10: 821528.
- [11] DING J, ZHANG T, LI H. Recent advances in laser-induced breakdown spectroscopy for explosive analysis [J]. Trac-trends in Analytical Chemistry, 2023, 166: 117197.
- [12] BRUNNBAUER L, GAJARSKA Z, LOHNINGER H, *et al.* A critical review of recent trends in sample classification using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Trac-trends in Analytical Chemistry, 2023, 159: 116859.
- [13] AL-NAJJAR OA, WUDIL YS, AHMAD UF, *et al.* Applications of laser induced breakdown spectroscopy in geotechnical engineering: A critical review of recent developments, perspectives and challenges [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2023, 58(10): 687-723.
- [14] HERMANN J, GERHARD C, BURGER M, *et al.* Progress in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2023, 200: 106595.
- [15] YANG Z, REN J, DU M, *et al.* Enhanced laser-induced breakdown

- spectroscopy for heavy metal detection in agriculture: A review [J]. *Sensors*, 2022, 22(15): 5679.
- [12] DETALLE V, BAI X. The assets of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the future of heritage science [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2022, 191: 106407.
- [13] KHAN MN, WANG Q, IDREES BS, *et al.* A review on laser-induced breakdown spectroscopy in different cancers diagnosis and classification [J]. *Frontiers in Physics*, 2022, 10: 821057.
- [14] GRAVEL J-FY, DOUCET FR, BOUCHARD P, *et al.* Evaluation of a compact high power pulsed fiber laser source for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(7): 1354–1361.
- [15] XU Z, XU B, PENG X, *et al.* Laser-ablation dependence of fiber-laser-based laser-induced breakdown spectroscopy for determining Cu, Mg, and Mn elements in aluminum alloys [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(11): 2501–2508.
- [16] HUANG H, YANG LM, LIU J. Qualitative assessment of laser-induced breakdown spectra generated with a femtosecond fiber laser [J]. *Applied Optics*, 2012, 51(36): 8669–8676.
- [17] ZENG Q, GUO L, LI X, *et al.* Quantitative analyses of Mn, V, and Si elements in steels using a portable laser-induced breakdown spectroscopy system based on a fiber laser [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(3): 767–772.
- [18] BAUDELET M, WILLIS CCC, SHAH L, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy of copper with a 2 μm thulium fiber laser [J]. *Opt Express*, 2010, 18(8): 7905–7910.
- [19] XIONG Z, HAO Z, LI X, *et al.* Investigation on the reduction of self-absorption effects in quantitative analysis using fiber laser ablation laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(8): 1606–1610.
- [20] GUO LB, CHENG X, TANG Y, *et al.* Improvement of spectral intensity and resolution with fiber laser for on-stream slurry analysis in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 152: 38–43.
- [21] VEIKO VP, LEDNEV VN, PERSHIN SM, *et al.* Double nanosecond pulses generation in ytterbium fiber laser [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(6): 063114.
- [22] ELNASHARTY IY, DOUCET FR, GRAVEL JFY, *et al.* Double-pulse LIBS combining short and long nanosecond pulses in the microjoule range [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(9): 1660–1666.
- [23] WANG Y, CHEN Y, LI R, *et al.* Quantitative elemental analysis of aluminum alloys with one-point calibration high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(2): 314–321.
- [24] KANG J, CHEN Y, LI R. Calibration-free elemental analysis combined with high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 161: 105711.
- [25] JIANG Y, LI R, CHEN Y. Elemental analysis of copper alloys with laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy based on a fiber laser operated at 30 kHz pulse repetition rate [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(9): 1838–1845.
- [26] HE X, LI R, CHEN Y. Application of fiber optic high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy on the elemental analysis of aluminum alloys [J]. *Applied Optics*, 2019, 58(31): 8522–8528.
- [27] HE X, CHEN B, CHEN Y, *et al.* Femtosecond laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy and its application to the elemental analysis of aluminum alloys [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(12): 2203–2209.
- [28] XU B, LIN Z, XU Z, *et al.* Denoising preprocessing using novel wavelet threshold functions in laser-induced breakdown spectroscopy based on fiber laser [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(5): 1032–1042.
- [29] LV C, ZHANG N, LIN Z, *et al.* Determination of copper, magnesium, and manganese in aluminum alloys using laser-induced breakdown spectroscopy based on fiber laser ablation [J]. *Journal of Laser Applications*, 2023, 35(1): 012021.
- [30] LIN Z, ZHANG N, XU Z, *et al.* Modified iterative wavelets for background removal in laser-induced breakdown spectroscopy based on fiber laser ablation [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(10): 2082–2088.
- [31] 张书迪, 肖晴天, 梁志森, 等. 光纤激光诱导击穿光谱技术快速检测铝质食品包装中铬含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2025, 16(5): 10–15.
- ZHANG SD, XIAO QT, LIANG ZS, *et al.* Rapid determination of chromium in aluminum food packaging by fiber laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2025, 16(5): 10–15.
- [32] YAROSHCHYK P, EBERHARDT JE. Automatic correction of continuum background in laser-induced breakdown spectroscopy using a model-free algorithm [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 99: 138–149.
- [33] YUAN R, TANG Y, ZHU ZH, *et al.* Accuracy improvement of quantitative analysis for major elements in laser-induced breakdown spectroscopy using single-sample calibration [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 8(1064): 11–16.
- [34] 肖昌乐. Al-Fe-Si 电池箔制造过程中微观组织演变及性能研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2024.
- XIAO CL. Study on the microstructural evolution and properties of Al-Fe-Si battery foil during manufacturing process [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2024.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)