

黄连中 Pb 的激光诱导击穿光谱测量分析

李占锋¹, 王芮雯¹, 邓 琥^{2,3}, 尚丽平^{3,4}

(1. 西南科技大学 制造科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学 信息工程学院, 四川 绵阳 621010;

3. 西南科技大学 特殊环境机器人四川省重点实验室, 四川 绵阳 621010;

4. 西南科技大学 极端条件物质特性联合实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要: 黄连是一种清热解毒的传统中药, 在生长过程中对重金属元素有较强的富集作用。为了能够对中药内重金属元素进行快速鉴别, 以铅元素(Pb)为例, 采用激光诱导击穿光谱技术(LIBS)对其进行检测。实验以 Nd:YAG 固体脉冲激光器作为激发光源, 八通道光谱仪进行光谱采集, 选用特征谱线 Pb 405.7 nm 进行分析, 得到了实验条件下的最佳激光能量为 60 mJ, 最佳延迟时间为 1 μ s。对 6 种不同浓度的样品在最佳实验条件下进行定量分析, 拟合出光谱强度和浓度的定标曲线, 线性拟合度 $R^2=0.976$ 。计算出检测限为 0.19%。通过实验结果可得出结论: LIBS 可用于黄连 Pb 污染的快速判定, 对于中药材重金属污染快速检测有极大潜力。

关键词: 激光诱导击穿光谱技术; 中药; 黄连; 重金属; 定标曲线

中图分类号: O434.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.1006003

Laser induced breakdown spectroscopy of Pb in *Coptis chinensis*

Li Zhanfeng¹, Wang Ruiwen¹, Deng Hu^{2,3}, Shang Liping^{3,4}

(1. College of Manufacturing Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. College of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. Robot Technology Used for Special Environment Key Laboratory of Sichuan Province, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

4. Laboratory for Extreme Condition Matter Properties, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The *Coptis chinensis* is one of the traditional Chinese medicine, which has the property of clearing heat and expelling toxic. It has the strong enrichment effect on the heavy metal during the growth process. In order to quickly identify the heavy metal elements in traditional Chinese medicine, taking Pb as an example, used laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as the detection method to detect it. The experiment took the Nd:YAG solid pulse laser as the excitation light source, eight channel spectrometer for spectral collection, the characteristic spectrum line Pb 405.7 nm was used for analysis. The following results were obtained through experiments. The optimal laser energy of the experimental

收稿日期: 2016-02-12; 修订日期: 2016-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(11176032); 四川省教育厅青年基金(12ZB337); 极端条件物质特性实验室资助课题(13zxjk02)

作者简介: 李占锋(1966-), 男, 教授, 主要从事光谱传感技术方面的研究。Email: 109181294@qq.com

condition is 60 mJ, and the optimal delay time is 1 μ s. The quantitative analysis was carried out on 6 different concentrations of samples under the optimum experimental conditions, and the calibration curves of the spectral intensity and concentration were fitted. The results show that the linear fitting degree $R^2=0.976$, and the detection limit is 0.19%. The following conclusions can be drawn from the experimental results, LIBS can be used for the rapid determination of Pb pollution in *Coptis chinensis*, and LIBS also has great potential for rapid detection of heavy metals in traditional Chinese medicine.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy; traditional Chinese medicine; *Coptis chinensis*; heavy metals; calibration curve

0 引言

中药是中国医药学的瑰宝,深受广大患者的青睐。然而,多起中药外源性有害残留物超标事件的陆续发生引起了国内外对中药质量的关注,其中外源性有害残留物以重金属污染最为严重。因此,中药重金属污染成了限制中药出口的重要因素之一^[1]。中药重金属污染途径主要由以下几点:中药生长环境中的土壤、水、大气的重金属污染;中药生长过程中主动吸收重金属和对重金属的富集特性;中药加工炮制过程中使用的原料所含重金属等^[2]。重金属中的Pb及其化合物都具有一定的毒性,进入机体后对神经、造血、消化、肾脏、心血管和内分泌等多个系统产生危害。黄连是一味传统中药,具有清热解毒的功效。有研究表明,黄连在生长过程中对重金属元素有较强的富集作用^[3],并且其药用部分属于对重金属富集作用较强的根茎处。有研究显示,黄连中Pb的超标率为54.5%,且含量较高^[4]。由此可见,中药重金属污染情况不容乐观,必须引起重视。中药的重金属污染不仅影响了中药自身的品质与对外的形象,更重要的是危害了患者的健康,更有可能威胁到患者的安全。那么,对严重污染中药的快速判定挑选是十分有必要的。

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种非常适合金属检测的方法,它利用一束高能量密度的激光脉冲经过透镜聚焦到待测样品表面进行作用。当激光能量密度到达或大于材料本身的击穿阈值时,激光聚焦处的样品表面会有少量物质喷射出来,并形成等离子体。光纤探头将这些等离子体辐射出的光谱信息进行收集后传输给光谱仪。由于不同的元素所对应

的谱线波长不同,所以可根据不同的谱线来判定样品中所含的不同元素。LIBS较高效液相色谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法等传统中药重金属检测方法相比具有无需复杂的预处理,操作简便,能够实现快速检测,能够同时分析多种元素等优点^[5-7],十分有利于重金属污染中药的快去判定挑选。文中搭建了一套LIBS检测系统,对黄连中Pb的LIBS检测进行了初步研究。旨在得到该试验条件下检测Pb的最佳实验条件,以及对样品黄连中的Pb进行定量分析。

1 实验

中药重金属LIBS检测装置如图1所示。采用纳秒脉冲激光器(Nd:YAG Laser, Quanta-Ray Pro, Spectra-physics, U.S.A.)作为激发光源,其工作波长为1064 nm、工作频率为10 Hz;激光光束经过焦距为400 mm的透镜聚焦于样片表面。样品垂直夹持于三维平移台(Three Dimensional Moving Platform, GTS30V/XMS160/XMS100, Newport, U.S.A)上,其移动范围分别为X:160 mm, Y:160 mm, Z:160 mm;水平移动精度为10 nm,竖直移动精度为50 nm。激光烧蚀样品后产生等离子体,通过光纤探头(Fiber Probe, Avantes, Nederland)传输到光谱仪(Spectrometer, AvaSpec-2048-8-USB2, Avantes, Nederland),其平均光谱分辨率为0.1 nm,光谱范围为200~1100 nm;光谱仪将采集数据传送到计算机上进行显示和分析;纳秒脉冲激光器和光谱仪通过延时触发器(Delayed Trigger, DG645, SRS, U.S.A.)进行控制,其所有通道的延时分辨率为5 ps,可调节范围为0~2000 ns。为防止在检测过程中样品喷射出的物质对光纤探头有所

污染,在光纤探头与待测样品之间固定一块透明薄玻璃,既不影响探头对等离子体的探测,又保护了光纤探头。

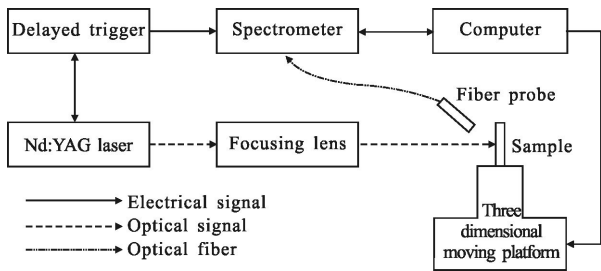


图 1 中药重金属 LIBS 检测装置示意图

Fig.1 Device schematic diagram of LIBS detection for heavy metal in Chinese traditional medicine

1.1 样品表征

实验所用的黄连产于四川,购于绵阳市某药房,并且保证同一批次。将所购黄连由药材粉碎机(高鑫, GX-04)打碎成粉末状,用分样筛(华丰, 160 目)将打碎的粉末进行分样处理。

将分样后得到的黄连细粉末母样采用电感耦合等离子体质谱仪(7700, Agilent technologies, U.S.A)对其 Pb 元素含量进行检测,得出所购黄连中 Pb 元素的含量为 0.020 mg/kg。《中国药典》中规定的 Pb 的限量指标为 5 mg/kg,所购黄连 Pb 含量远低于限量指标。因此,分析黄连样品时,可忽略样品本身 Pb 元素含量的影响。

1.2 样品配制

将分样后较细的均匀粉末加入硝酸铅配制成 Pb 元素质量含量分别为 1%、2%、3%、4%、5%、6% 的 6 种样品。然后进行研磨,统一研磨时间为 2 h,通过粉末压片机(科器, 769YP-30T)施加 18 MPa 压力,保压 3 min,压制直径 13 mm,厚度 3 mm 的片状样品。

2 结果与讨论

实验记录了黄连样品的激光等离子体发射光谱,为了减小误差,每个光谱为同一样品五次测量结果的平均。根据美国 NIST 数据库^[8]可知, Pb 的谱线主要分布在 280.0~410.0 nm 之间。Pb 的几条谱线中, Pb 405.7 nm 特征谱线比较清晰,灵敏度高且受周围其他元素谱线影响小,故选择 Pb 405.7 nm 作为分析谱线。图 2 所示为黄连样品和含 Pb 黄连样品

在 380.0~480.0 nm 处的 LIBS 光谱图。

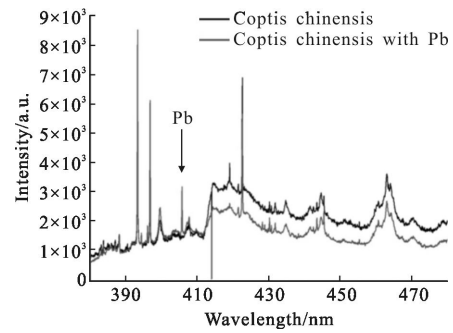


图 2 黄连样品和含 Pb 黄连样品在 380.0~480.0 nm 处的 LIBS 光谱图

Fig.2 LIBS spectra of the samples of Coptis chinensis and Coptis chinensis with Pb in 380.0~480.0 nm

2.1 激光能量特性分析

激光能量必须超过待测元素的特定阈值才能激发出特征谱线,但是能量过高可能引起元素谱线的自吸收效应以及空气的电离击穿,从而影响检测结果^[9]。为了得到最佳的检测能量,对 Pb 含量为 6% 的样品在不设置延迟的条件下,进行了激光能量为 30~70 mJ 的光谱对比。激光能量与特征谱线信噪比的关系如图 3 所示,由图 3 可以看出,随着激光能量的增强,谱线强度和背景噪声均逐渐增强。在 60 mJ 时,

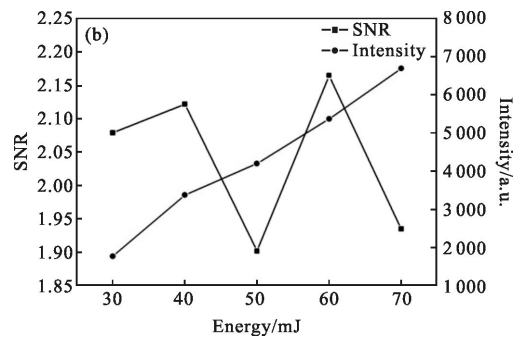
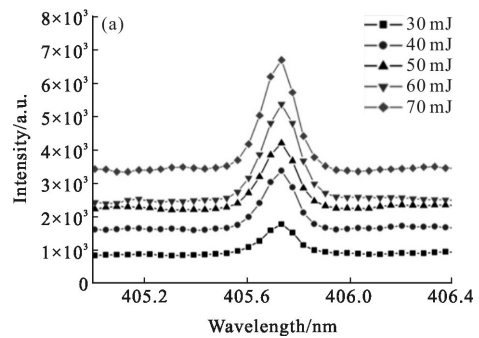


图 3 不同激光能量下发射光谱的强度和信噪比

Fig.3 Intensity of emission spectra and SNR under different laser energies

所得结果的信噪比最强,50 mJ 与 70 mJ 时所得信噪比均比较低。综合谱线强度、信噪比大小,在激光能量为 60 mJ 时,能够得到较强较明显的峰值谱线,并且有较高的信噪比,因此,选择 60 mJ 作为该实验条件下的最佳激光能量。

2.2 延迟时间特性分析

根据激光等离子体发射光谱形成机制, 韧致辐射会影响信号的检测强度^[10-11]。通过调整延迟时间可以得到精度更好的测量谱线。为了得到最佳延迟时间, 对 Pb 含量为 6% 的样品在最佳激光能量 60 mJ 的条件下, 进行了延迟时间为 0、0.5、1、1.5、2、3 μs 的光谱比较。由图 4 可以看出, 谱线强度在延迟时间为 0.5 μs 时达到最大, 1 μs 和 1.5 μs 时的强度次之。1 μs 时的信噪比最高, 且明显高于 0.5 μs 与 1.5 μs。综合考虑信号与信噪比, 1 μs 时的信噪比最强且有较强的信号, 因此选择 1 μs 为该实验条件下的最佳延迟时间。

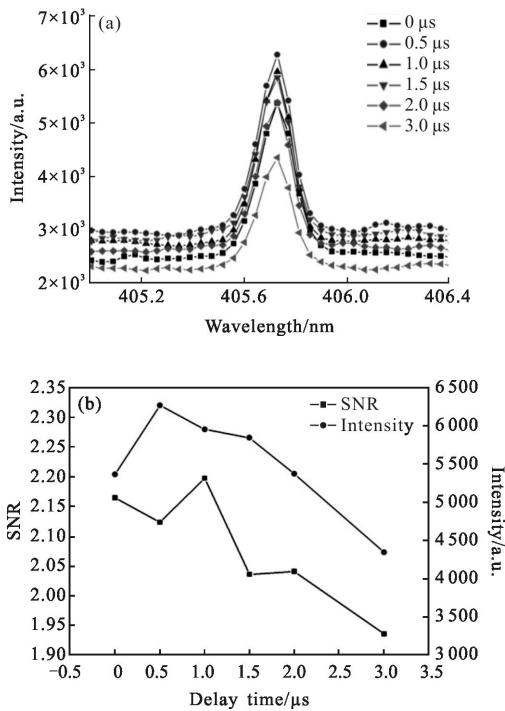


图 4 不同延迟时间下发射光谱的强度和信噪比

Fig.4 Intensity of emission spectra and SNR under different delay time

2.3 定量分析

在最佳激光能量、最佳延迟时间等相同的实验参数条件下, 对 Pb 含量为 1%~6% 的 6 个黄连样品进行 LIBS 测量, 并建立定标曲线, 如图 5 所示。

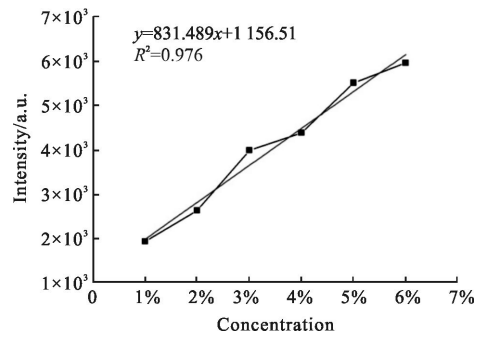


图 5 Pb 的定标曲线

Fig.5 Calibration curve of Pb

其中, 横坐标是 Pb 的浓度, 纵坐标是谱线强度, 得到的线性拟合度 $R^2=0.976$ 。根据检测限计算公式为:

$$L = \frac{3S_b}{S}$$

式中: S_b 为背景信号标准偏差; S 为光谱强度对浓度的变化率, 即拟合曲线的斜率。由此可计算出黄连中 Pb 的检测限为 0.19%。

3 结论

采用激光诱导击穿光谱技术对黄连中 Pb 元素的检测进行了研究。实验搭建了 LIBS 检测平台, 选取 Pb 405.7 nm 为特征谱线, 通过研究黄连中 Pb 元素的激光能量特性和延迟时间特性, 确定了在该实验条件下, 最佳激光能量为 60 mJ, 最佳延迟时间为 1 μs。通过对 Pb 含量为 1%~6% 的黄连压片样品进行检测, 建立了谱线强度和 Pb 浓度的定标曲线, 得到线性拟合度 $R^2=0.976$ 。通过计算得出黄连中 Pb 的检测限为 0.19%。从检测结果可以看出: 所得出的检测限还无法达到国家标准。但是 LIBS 不是国家规定的用于检测中药内重金属含量的方法, 所以不能仅用国家标准来判定此种方法的好坏。LIBS 所具有的预处理简单、检测快速等优点是其他检测方法所不具备的。那么可以得出结论, LIBS 可用于黄连 Pb 污染的快速判定, 并对中药材重金属快速检测有极大潜力。接下来将继续改进实验方案, 优化实验条件, 改善样品状态等以降低检测限。

参考文献:

[1] Wu Qinan, Shao Ying, Gu Wei, et al. Pollutants in the industrial chain of the chinese medicine resources and the

- safety of traditional chinese medicine [J]. *Modern Chinese Medicine*, 2013, 15(3): 169–174. (in Chinese)
- 吴启南, 邵莹, 谷巍, 等. 中药资源产业链中的污染物与中药安全[J]. 中国现代中药, 2013, 15(3): 169–174.
- [2] Sun Weimin, Wang Yi, Zhou Qin, et al. Analysis of Pb Cd Cr and As in two kinds chinese traditional medicines treating tumor [J]. *Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine*, 2008, 4: 816–817. (in Chinese)
- 孙卫民, 王熠, 周琴, 等. 两类治疗肿瘤常用中药铅镉汞砷含量分析[J]. 中华中医药学刊, 2008, 4: 816–817.
- [3] Wu Siwei, Li Tiegang, Wang Aiping, et al. Content determination of 5 heavy metals in coptidis rhizoma and angelica dahurica[J]. *China Pharmacy*, 2012, 11: 999–1001. (in Chinese)
- 吴四维, 李铁钢, 王爱平, 等. 黄连、川白芷中 5 种重金属的含量测定[J]. 中国药房, 2012, 11: 999–1001.
- [4] Han Xiaoli, Zhang Xiaobo, Guo Lanping, et al. Statistical analysis of residues of heavy metals in Chinese crude drugs [J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2008, 33(18): 2041–2048. (in Chinese)
- 韩小丽, 张小波, 郭兰萍, 等. 中药材重金属污染现状的统计分析[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(18): 2041–2048.
- [5] Zhao Xiaoxia, Luo Wenfeng, Wang Hongying, et al. Quantitative analysis of the element iron in aluminum alloy using LIBS [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(1): 96–101.
- [6] Ferreira E C, Anzano J M, Milori D M, et al. Multiple response optimization of laser-induced breakdown spectroscopy parameters for multi-element analysis of soil samples[J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63(9): 1081–1088.
- [7] Mansoori A, Roshanzadeh B, Khalaji M, et al. Quantitative analysis of cement powder by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2011, 49(3): 318–323.
- [8] NIST Atomic Spectra Database[DB/OL].[2016-02-12]http://physics.nist.gov/PhysrefData/ASD/lines_form.html.
- [9] Chen Jinzhong, Bai Jinning, Song Guangju, et al. Determination of Cr and Pb in soil by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(4): 947–950. (in Chinese)
- 陈金忠, 白津宁, 宋广聚, 等. 激光诱导击穿光谱技术测定土壤中元素 Cr 和 Pb [J]. 红外与激光工程, 2013, 42(4): 947–950.
- [10] Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, et al. Measurement and analysis of copper in soil using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(11): 3132–3135. (in Chinese)
- 鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤中铜元素的激光诱导击穿光谱测量分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(11): 3132–3135.
- [11] Aragón C, Aguilera J A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: a review of experiments and methods [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(9): 893–916.