

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2024.02.004

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 法微损快速检测党参中 Pb

陈富强^{1,2,3} 方丽^{2,3*} 马明俊^{2,3} 韩守炉^{2,3,4} 时晨^{2,3,5} 赵南京^{2,3*}

- (1. 中国科学技术大学 环境科学与光电技术学院, 合肥 230026;
2. 中国科学院 合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所,
中国科学院 环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031;
3. 安徽省环境光学监测技术重点实验室, 合肥 230031;
4. 合肥学院 生物食品与环境学院, 合肥 230601;
5. 安徽大学 物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601)

摘要 中药材重金属元素快速检测对污染监控及人们健康具有重要意义。激光诱导击穿光谱技术 (Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) 属于一种快速检测方法, 研磨压片等预处理方法相对样品消解已有所简化, 但破坏了样品的物理性质, 且不能满足中药材大宗品种、大批量检测需求。若进一步简化样品预处理, 将更加凸显 LIBS 快速检测的优势。采用 Pb 溶液浸泡法获得不同 Pb 含量的党参切片样品, 依次获取 Pb LIBS 光谱强度, 通过排序初步判断 Pb 含量高低, 随机从各含量梯度样品中抽取样品, 将其分为三份: 38 个 A 样用于 ICP-MS 检测, 建立定标曲线, 从而获取 B 样和 C 样中 Pb 真实含量, 10 个 B 样作为 Pb 浓度已知的参考定标样品, 用于待测党参样品中 Pb 微损检测, 19 个 C 样用于验证 B 样微损检测准确性。建立的微损定标曲线线性相关系数 R^2 为 0.776 4, 可用于切片党参 LIBS 快速检测, 对待测党参切片样品检测平均相对误差为 3.74%, 与电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法对比, 相关系数 R^2 为 0.795 7, 验证了 LIBS 技术微损检测的可行性。制备的党参参考定标样品可多次重复用于待测样定标和仪器标定等。实验对待测党参样品仅进行切片处理, 避免了研磨、压片等预处理, 更加充分地体现 LIBS 快速检测的优势, 为 LIBS 技术应用于中药材重金属元素快检等领域提供了一种新方法。

关键词 激光诱导击穿光谱; 党参; 微损快速检测; 重金属

中图分类号: O657.319 O657.63 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2024)02-0162-06

Micro-damage Rapid Detection of Pb in Codonopsis Pilosula by Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

CHEN Fuqiang^{1,2,3}, FANG Li^{2,3*}, MA Mingjun^{2,3}, HAN Shoulu^{2,3,4}, SHI Chen^{2,3,5}, ZHAO Nanjing^{2,3*}

收稿日期: 2023-10-23 修回日期: 2023-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (62001453)

作者简介: 陈富强, 男, 硕士研究生, 主要从事中药材重金属激光诱导击穿光谱无损检测的定标方法研究。E-mail: cfq06@mail.ustc.edu.cn

* 通信作者: 方丽, 女, 副研究员, 主要从事激光诱导击穿光谱检测方法研究。E-mail: lfang@aiofm.ac.cn

赵南京, 男, 研究员, 主要从事环境污染光学快速检测方法与技术研究。E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

引用格式: 陈富强, 方丽, 马明俊, 等. 激光诱导击穿光谱 (LIBS) 法微损快速检测党参中 Pb [J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(2): 162-167.

CHEN Fuqiang, FANG Li, MA Mingjun, et al. Micro-damage Rapid Detection of Pb in Codonopsis Pilosula by Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(2): 162-167.

(1. College of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

2. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

3. Key Laboratory of Optical Monitoring Technology for Environment of Anhui Province, Hefei, Anhui 230031, China;

4. School of Biological Food and Environment, Hefei University, Hefei, Anhui 230601, China;

5. Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China)

Abstract Rapid detection of heavy metal elements in Chinese medicinal materials is of great significance to pollution control and people's health. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a rapid detection method. Compared with sample digestion, pretreatment methods such as grinding and pressing have simplified the physical properties of samples, but they can not meet the requirements of large-scale varieties and large quantities of Chinese medicinal materials. If the sample pretreatment is further simplified, the advantages of LIBS rapid detection will be more prominent. In this paper, *Codonopsis pilosula* slices with different Pb content were obtained by soaking with Pb solution, and Pb LIBS spectral intensity was obtained in turn. The amount of Pb was determined initially by sequencing, and the sample was randomly divided into three parts: 38 A samples were detected by ICP-MS, and calibration curves were established to obtain the concentration of Pb in samples B and C. Since the Pb content of the 10 B samples were known, they were used as reference calibration samples microdamage detection of Pb in *Codonopsis pilosula* samples to be tested, and the 19 C samples were used to verify the accuracy of the microdamage detection method. The linear correlation coefficient R^2 of the established micro-loss scaling curve is 0.776 4, which can be used for the rapid detection of *Codonopsis pilosula* by LIBS in sliced samples. The average relative error of *Codonopsis pilosula* by LIBS is 3.74%. Compared with the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method, the correlation coefficient R^2 was 0.795 7. The feasibility of micro-damage detection by LIBS technology was verified. The prepared reference calibration samples of *Codonopsis pilosula* were repeated for sample calibration and instrument calibration. The experimental treatment of *Codonopsis pilosula* samples was only sliced, avoiding pretreatment such as grinding and tablet pressing, more fully reflecting the advantages of LIBS rapid detection, and providing a new method for the application of LIBS technology in the field of rapid detection of heavy metal elements in Chinese medicinal materials.

Keywords LIBS; *Codonopsis pilosula*; micro-damage rapid detection; heavy metal

中药是中国传统文化的瑰宝, 中国人对中药材的探索和研究已经有几千年历史。近年来, 中药材行业发展欣欣向荣的同时, 中药材重金属污染问题也受到了社会的广泛关注。因此, 中药材重金属污染检测对中药材监管及人们健康具有重要意义^[1]。

与原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子发射光谱法(AES)、高效液相色谱法(HPLC)等方法相比, 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术在重金属检测方面具有样品制备简单、检测快速、多元素同时检测、无二次污染, 对实验环境要求不高, 在恶劣条件下也能检测等独特的优势^[2-3]。近年来, LIBS技术在中药重金属检测方面有较多研究报道。张惠忠等^[4]定性分析了待测样品

预处理前后山药铁元素光谱的变化, 结果表明, 研磨和压片后铁 LIBS 强度有所提高。孙仲谋等^[5]定性分析了模拟大气湿沉降重金属污染下新鲜洋葱中重金属 Pb, 在不同浓度梯度乙酸铅溶液中浸泡的新鲜洋葱中都检测出 Pb, 其 LIBS 强度与溶液浓度成比例, 证明 LIBS 是检测新鲜蔬菜的有效手段。上述研究对样品进行定性分析, 仅对样品进行了简单的预处理, 没有研磨和压片。然而, 对于定量分析而言, 样品的研磨压片通常是必不可少的。在检测中药和其他天然样品时, 由于通常没有可用基质相似的定标样品, 需要制备参考定标样品。现有做法是向待测样品中添加标准元素, 这不可避免地需要对样品进行研磨和压片。张旭等^[6]建立了海带样品中

Cr 与其 LIBS 光谱强度之间的定标曲线,线性相关系数 0.990 3,虽然未对样品研磨压片,实现无损分析,但是其建立的定标曲线横坐标是浸泡溶液的浓度,而非海带重金属含量。李占峰等^[7]以黄连、附片、茯苓作为检测对象,经过研磨、筛分、压片的预处理并向其中加入不同梯度铜元素,根据不同的基体情况选择内标参量进行定量分析,结果较直接定标,内标法精确度有所提高。杨富春^[8]将当归和黄岑粉碎、过筛、压成圆片制备了两种中药材标准样品,通过绘制标准曲线计算了 Cu 在两种中药中的检出限分别为 5.55 和 4.88 mg/kg。赵上勇等^[9]以人参为检测对象,将人参研磨后加入硝酸铅和氧化铬水溶液搅拌均匀后烘干,经过研磨压片处理,对人参中掺杂的 Pb 和 Cr 元素进行 LIBS 定量分析,得到得定标曲线线性拟合系数 R^2 值分别为 0.981 和 0.986。

在中药材重金属检测方面,由于缺乏与待测样基质相似的标准样品,通常需要对样品进行研磨压片,这种样品预处理方法相对样品消解虽然已经简化,但改变了样品的物理性质,且不能满足中药材大宗品种、大批量的检测需求,如果能进一步简化样品预处理,保持样品物理状态,满足检测需求的同时,将会更加凸显 LIBS 快速检测的优势。党参是一种药用价值丰富的常见传统中药材,在生长和加工等过程中可能会被重金属元素污染。本文选择党参切片样品及 Pb 为研究对象,与实验室标准方法(ICP-MS)结合,制备参考定标样品并建立定标曲线,实现对待测党参样品中 Pb 含量的微损快速检测。

1 实验部分

1.1 实验装置

中药材重金属 LIBS 检测平台如图 1 所示,采用激光波长为 1 064 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器(Ultra-100,BIGSKY)作为光源,重复频率 1 Hz、脉冲宽度 5 ns、最大脉冲能量 100 mJ。激光光束通过焦距为 100 mm 的透镜聚焦于样品表面。样品放置于二维移动平台(Zolix,PSA150-11-X Shanghai,China),激光烧蚀样品后产生等离子体,通过光纤传输到光谱仪(AvaSpec-USB2,Avantes)。CCD 探测器探测范围为 200 ~ 500 nm,分辨率为 0.08 ~ 0.12 nm,光谱仪收集数据传输到计算机进行显示和分析。

采用微波消解仪(XT-mul,上海新拓仪器科技

有限公司)对样品进行消解预处理,采用电感耦合等离子体质谱仪(iCAP RQ,Thermo Fisher)检测参考定标样品中 Pb 含量。

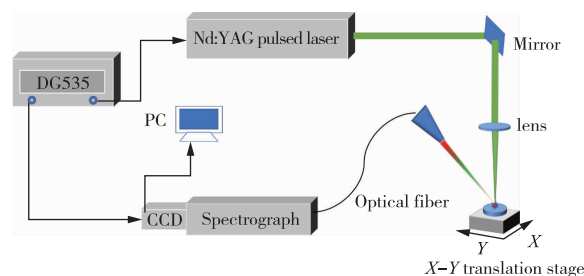


图 1 中药材重金属 LIBS 检测系统示意图

Figure 1 Schematic diagram of LIBS detection system for heavy metals in traditional Chinese medicinal materials.

1.2 样品制备

不同 Pb 浓度党参样品采用浸泡法获取。浸泡溶液使用硝酸铅固体配制,称取 0.023 8 g 硝酸铅晶体,溶解在 100 mL 的容量瓶中,Pb 浓度为 148.89 mg/L,作为储备液,依次稀释成 10 个梯度的 Pb 浸泡液,用来浸泡党参切片样品,用去离子水作为对照,共计 11 个浸泡液,Pb 浓度分别为 0、2.7、8.11、13.51、27.03、40.54、54.05、67.56、81.08、94.59 和 108.10 mg/L。

实验所用党参样品购于合肥市某中药店。依次用自来水和去离子水洗净后,横向切成厚度均为 5 mm 的薄片,如图 2 所示,共计 67 个党参切片样品,分别浸泡在 11 个浸泡液中,1 d 后取出,置于吸水纸上,于烘箱中 45 °C 烘干后取出。将所有样品随机分为三份:

A 样(38 个),用于消解后 ICP-MS 检测,获取 Pb 真实浓度值,建立定标曲线。

B 样(10 个),作为参考定标样品,以建立的定标曲线反演 B 样 Pb 浓度,即得到 Pb 含量已知的定标样品,该定标样品与待测样物理形态一致,且由于 LIBS 检测对样品几乎无破坏,可妥善保存 B 样,重复用于 LIBS 标定。

C 样(19 个),作为待测样,验证参考定标样品定量反演的准确性。

1.3 样品检测

对 A 样和 B 样进行 LIBS 检测,每个样品在不同位置测量 20 个激光脉冲,取平均值作为结果。激光能量为 100 mJ,延时为 1.28 μ s,门宽为 1.05 ms。

获取 A 样和 B 样 LIBS 光谱后,对 A 样进行消解,利用 ICP-MS 检测 Pb 含量,制作定标曲线,从而



图 2 党参切片样品

Figure 2 Sample of sliced *Codonopsis pilosula*.

反演 B 样所有党参样品中 Pb 浓度,将这些样品妥善保存,作为后续检测待测样的参考定标样品。消解流

程为:依次准确称取每个党参切片样品于微波消解罐中,记录实际质量,加入 5 mL 65% 的 HNO_3 ,静置过夜,上机消解,消解程序参照文献[2]。消解液赶酸后用 2% 稀 HNO_3 定容至 50 mL,待 ICP-MS 检测。

Pb 检出限(LOD)以低浓度样品连续检测 20 次,按照公式(1)计算。式中, σ 为 Pb 20 次检测结果的标准偏差。

$$LOD = 3\sigma \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 党参 LIBS 光谱定性分析

分析未浸泡的党参切片样品 LIBS 光谱图,在 200~500 nm 波长范围内,检测到 C、Fe、Ti、Ca、Al、Mg、Si、K、P、Mn、Sr 等元素,如图 3 所示。

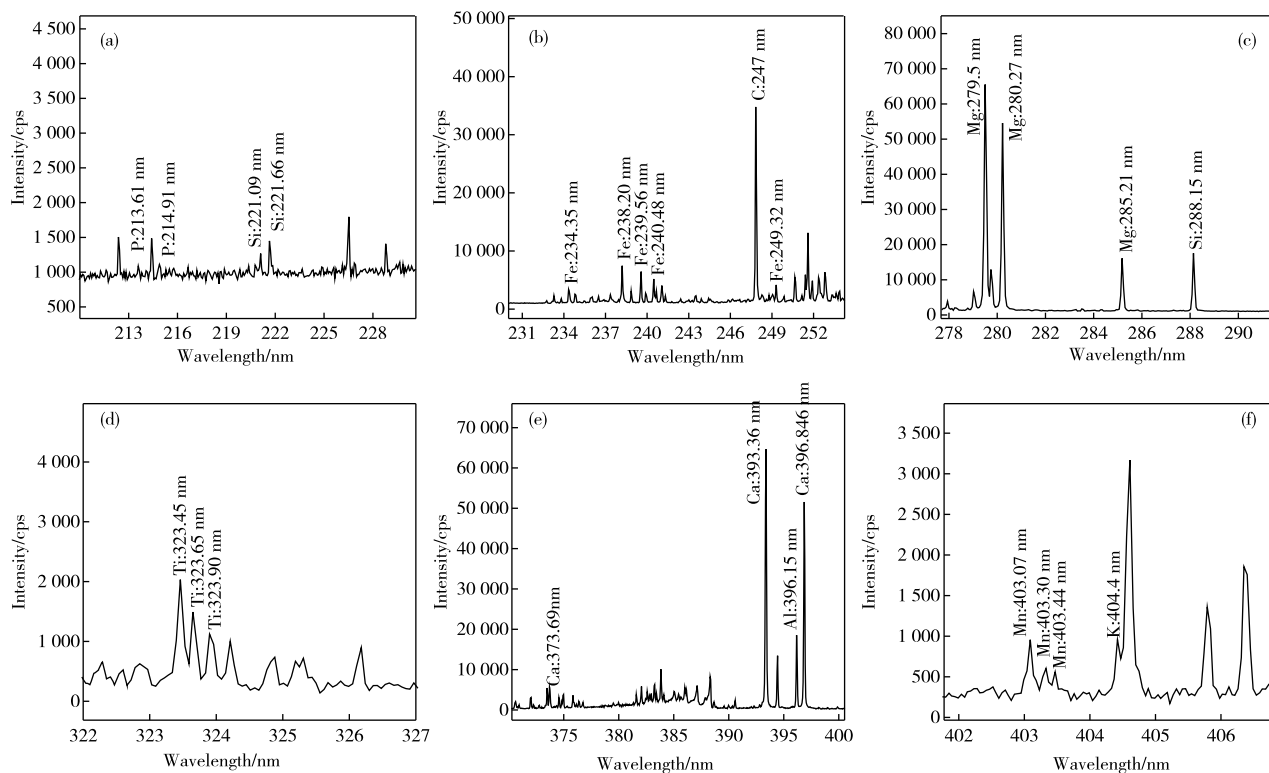


图 3 党参部分主要元素光谱

Figure 3 Spectra of main elements in *Codonopsis pilosula*.

不同浓度 Pb 浸泡的党参 LIBS 原始光谱如图 4 所示,结合 NIST 原子光谱数据库中 Pb, Pb I 405.78 nm 谱线灵敏度高且受周围其他元素谱线影响小,因此选择其作为特征分析线。

2.2 定标曲线建立

党参为自然生长的植物,切片样品具有组织不均匀性,浸泡在同一 Pb 溶液中的不同切片,对

Pb 吸收存在差异。因此首先根据 Pb LIBS 光谱强度对所有样品进行排序,结果如图 5 所示。从不同强度段共取 38 个样品消解,建立定标曲线,如图 6 所示,横坐标为 ICP-MS 检测 Pb 结果,纵坐标为 Pb LIBS 强度,二者线性相关系数 R^2 为 0.7918。根据公式(1)计算得到 Pb 检出限为 24.6 mg/kg。

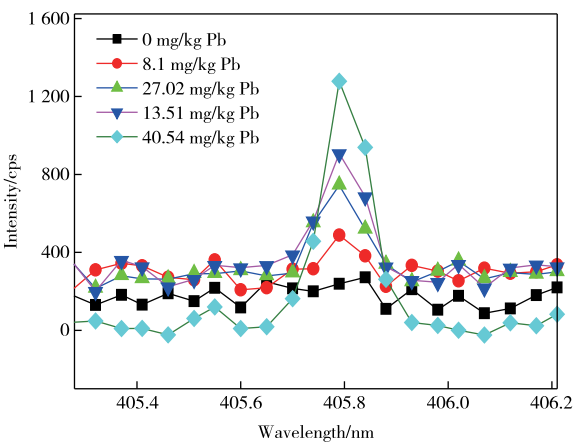


图 4 不同浓度 Pb 党参 LIBS 光谱

Figure 4 LIBS spectrum of *Codonopsis pilosula* with different concentrations of Pb.

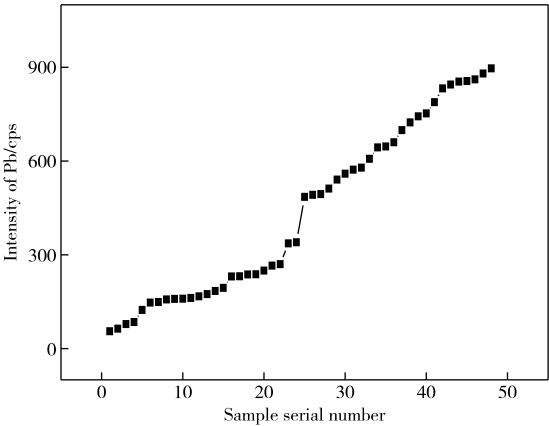


图 5 党参样品 Pb 排序图

Figure 5 Sorting chart of Pb in *Codonopsis pilosula* samples.

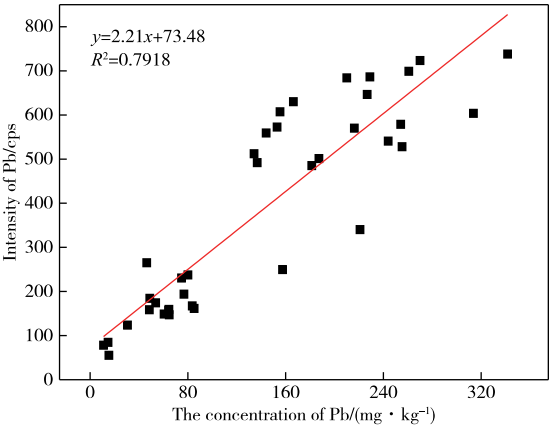


图 6 Pb 定标曲线

Figure 6 Pb calibration curve.

从上述定量分析的文献中可知,研磨压片制样法获取的定标曲线,线性相关系数 R^2 通常能够达到 0.95 以上,与之相比,本文微损检测得到的定标

曲线相关性略显不足,原因在于以党参切片样品为检测对象,Pb 在样品中分布受样品生长纹理等影响,存在微区不均匀性,且切片样品烘干后,表面平整度下降,导致定标曲线相关系数 R^2 仅为 0.7918。

以该定标曲线反演 B 样中 Pb 含量,结果如表 3 所示,B 样作为与待测党参样品基质完全相似,物理性质完全一致的参考标准样品,可基于外标法,对待测党参样品实现微损快速检测,且可多次重复利用。相比化学计量学方法,外标法不受实验参数限制、不存在迁移性差、鲁棒性差的问题,少数样品即可对大量待测样定量反演。

表 3 参考定标样品 Pb 含量

Table 3 Reference calibration sample Pb content	
Reference calibration sample serial number	Pb content/(mg · kg ⁻¹)
1	17.72
2	27.99
3	48.39
4	64.08
5	65.43
6	75.62
7	99.37
8	111.86
9	213.59
10	243.72

2.3 待测样 Pb 微损检测

LIBS 检测待测样 C 样中 Pb 时,同时检测参考定标样品 B 样,获取 B 样和 C 样 Pb LIBS 光谱强度,以 B 样已知的 Pb 含量及 LIBS 光谱强度建立定标曲线,如图 7 所示。

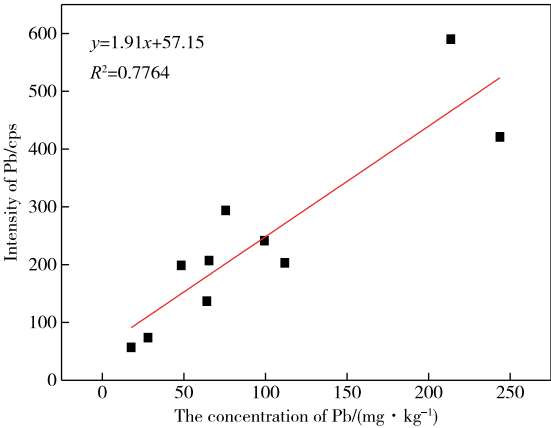


图 7 Pb 微损检测定标曲线

Figure 7 Calibration curve of Pb for microdamage detection.

根据图 7 微损检测的定标曲线,反演 C 样中党参中 Pb,再利用 ICP-MS 检测 C 样中 Pb 真实含量,验证 LIBS 检测准确性。结果待测样 LIBS 检测浓度与 ICP-MS 浓度对比及相对误差如图 8 所示,LIBS 与 ICP-MS 检测结果线性相关系数 R^2 为

0.795 7, 平均相对误差为 3.74%, 均方根误差 RMSEP 为 44.66 mg/kg。数据均采用外标法建立模型, 相比于最小二乘等算法需大量样品建模, 外标法具有建模所需样品量少的优点, 可用少量的定标样品检测大量待测样^[10]。

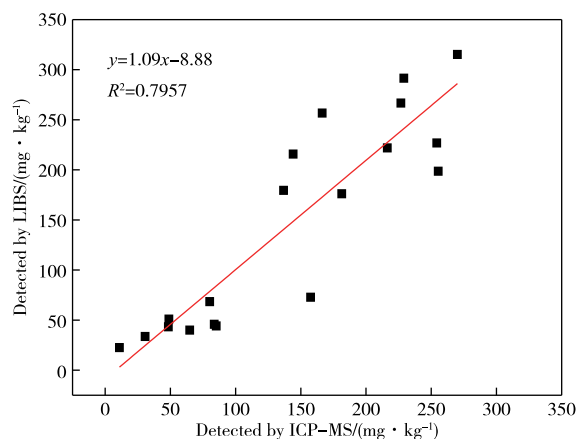


图8 待测样品 LIBS 检测浓度与 ICP-MS 检测浓度对比
Figure 8 Comparison of LIBS concentration and ICP-MS concentration of the sample to be tested.

3 结论与展望

初步建立了党参中 Pb LIBS 微损检测定标方法, 通过制备与待测样基质一致的参考定标样品, 实现党参切片样品微损检测, 制备的参考定标样品可多次重复用于待测样检测、仪器标定等。建立的 Pb 微损定标曲线线性相关系数 R^2 为 0.795 7, 对 19 个待测样品检测结果的平均相对误差为 3.74%, 能够满足现场快速检测需求。该方法无需对样品进行研磨、压片等预处理, 更加凸显 LIBS 技术的优势, 可为大批量样品快速检测提供新方法, 下一步将在多元素同时定标, 提升检测灵敏度与定标曲线相关性方面继续开展研究。

参考文献

- [1] 张文星, 何玲玲, 韦国兵. 中药材中重金属含量检测方法研究进展[J]. 科技视界, 2021, 355(25): 70-72.
ZHANG Wenxing, HE Lingling, WEI Guobing. Research progress on detection methods of heavy metals in Chinese medicinal materials[J]. Scientific and Technological Horizon, 2021, 355(25): 70-72.
- [2] FANG L, MA M J, YIN G F, et al. Study on microdamage quantitative analysis of Cd and Pb in leaves by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chemosensors, 2022, 10(7): 242. <https://doi.org/10.3390/chemosensors.10070242>.
- [3] 夏传波, 田兴磊, 王志明, 等. 萤石成分分析方法的标准

- 现状与研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 813-824.
- XIA Chuanbo, TIAN Xinglei, WANG Zhiming, et al. Standard status and research progress of fluorite composition analysis method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 813-824.
- [4] 张惠忠, 郭昕瑶, 龙金鑫, 等. 激光诱导光谱对山药中元素的检测分析[J]. 沈阳理工大学学报, 2019, 38(6): 87-91.
ZHANG Huizhong, GUO Xinyao, LONG Jinxin, et al. Detection and analysis of elements in yam by laser induced spectroscopy[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2019, 38(6): 87-91.
- [5] 孙仲谋, 陈宇, 万恩来, 等. 基于激光诱导击穿光谱的洋葱在线原位检测[J]. 原子与分子物理学报, 2022, 39(3): 92-97.
SUN Zhongmou, CHEN Yu, WAN Enlai, et al. Online in situ detection of onion by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of atomic and molecular physics, 2022, 39(3): 92-97.
- [6] 张旭, 姚明印, 刘木华, 等. 海带中铬含量的激光诱导击穿光谱研究分析[J]. 江西农业大学学报, 2012, 34(1): 187-190.
ZHANG Xu, YAO Mingyin, LIU Muhua, et al. Quantitative analysis of chromium in kelp by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2012, 34(1): 187-190.
- [7] 李占锋, 王芮雯, 邓琥, 等. 黄连、附片和茯苓内铜元素激光诱导击穿光谱分析[J]. 发光学报, 2016, 37(1): 100-105.
LI Zhanfeng, WANG Ruiwen, DENG Hu, et al. Laser induced breakdown spectroscopy of Cu in coptis chinensis, aconite root and poria cocos[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2016, 37(1): 100-105.
- [8] 杨富春. 基于 LIBS 技术的中药材重金属 Cu 元素定量分析方法研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2021.
YANG Fuchun. Research for quantitative analysis methods of heavy metal Cu element in traditional Chinese medicinal materials based on LIBS technology[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2021.
- [9] 赵上勇, 周志明, 宋超, 等. 基于 LIBS 技术人参样品聚类分析及重金属检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(8): 2629-2633.
ZHAO Shangyong, ZHOU Zhiming, SONG Chao, et al. Classification analysis and heavy metal detection of panax ginseng sample by using LIBS technology[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(8): 2629-2633.
- [10] 杨峰. LIBS 技术中光谱数据处理及在中药材分析中的应用[D]. 兰州: 西北师范大学, 2015.
YANG Feng. Study of the spectral data processing in laser induced breakdown spectroscopy and its applications on elemental analysis of Chinese medicinal materials[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2015.