

# 基于 LIBS 技术的藏药“佐太”快速元素分析研究\*

刘晓娜<sup>1</sup>, 史新元<sup>1,2</sup>, 贾帅芸<sup>1</sup>, 赵娜<sup>1</sup>, 吴志生<sup>1,2\*\*</sup>, 乔延江<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 北京中医药大学中药学院 北京 100102 ;

2. 国家中医药管理局中药信息工程重点研究室 北京 100102)

**摘要:**采用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对藏药“佐太”进行定性研究,建立藏药“佐太”的元素快速分析方法。实验采用 Nd:YAG、基频 1 064 nm 脉冲激光器;激光光束聚焦于待测样品表面产生等离子体,采用光谱仪和 CCD 探测其光谱信号。基于美国国家原子光谱标准与技术(NIST)数据库辨识元素特征谱线,“佐太”的 LIBS 光谱中显示 Hg、Ca、Na、As、Fe、Mg、Al、K、Li、Pb、Ag、Au 和 S 等元素信号,其中 Hg、Pb、Ag 和 Au 为重金属元素。结果表明,LIBS 提供了可靠的藏药“佐太”的元素分析结果,并具有实时、快速、无损的优势。在民族药物的元素检测方面,LIBS 技术具有广阔的应用前景。

**关键词:**藏药 “佐太” 激光诱导击穿光谱 元素分析

doi: 10.11842/wst.2014.12.011 中图分类号:R284.1 文献标识码:A

藏医药学在世界医学中独树一帜,在我国是仅次于中医药的重要民族医药分支<sup>[1]</sup>。在藏药中金属和矿物药材是药物中不可或缺的组成部分。藏药中重金属含量超标是国际社会关注的焦点问题之一。第 493 次香山科学会议以“含重金属传统药物与安全”为主题,探讨了重金属元素与安全这一重大科学问题。

藏药“佐太”是藏医制剂工艺名称,译成汉语是“煮炼之灰”。“佐太”通常配合普通药物来增加疗效,具有生肌健脾、滋补强壮、抗病健身之功效<sup>[2-4]</sup>。“佐太”又译“佐台”是七十味珍珠丸、仁青常觉等名贵藏药的主要原料。“佐太”是将汞、金、银等 8 种金属和 8 种矿物质,用各种不同的药液淘洗、冶炼、锻灰、去毒等,经过近百道复杂工艺流程,最后制作出的一种药份。“佐太”中汞元素含量较高并且主要以硫化汞的形式存在<sup>[2]\*</sup>。

目前传统的元素分析技术主要有原子吸收光谱(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)、电感耦合等离子体发射光谱(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)及电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)等<sup>[5]</sup>。AAS 和 ICP-OES 技术以其灵敏、准确等特点在元素分析中应用广泛。但 AAS 为单元素检测技术,且 AAS 和 ICP 需要进行溶解、消解等复杂的样品前处理过程。为此,如何快速、实时、多元素同时检测元素成为研究热点。

激光诱导击穿光谱技术(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)是一种多元素同时检测的分析技术,是以激光脉冲作为激发源诱导产生激光等离子体的原子发射光谱<sup>[6]</sup>。基于美国国家原子光谱标准与技术(National Institute of Standards and Technology, NIST)数据库,LIBS 提供了可靠的元素分析结果。相对传统的元素分析技术而言,LIBS 技术无需或仅需要少量的样品预处理,具有“快速、实

收稿日期:2014-12-08

修回日期:2014-12-18

\* 国家自然科学基金委青年基金(81303218):多源信息融合的中药近红外模型适用性评价方法研究,负责人:吴志生;教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20130013120006):基于构谱关联的中药近红外检测规律研究,负责人:吴志生。

\*\* 通讯作者:乔延江,本刊编委,教授,博士生导师,主要研究方向:中药信息学;吴志生,讲师,主要研究方向:中药关键质量属性快速评价。

\*\*\* <http://www.cntcm.com.cn>

时、原位、几乎无损”等优势,是一种绿色的分析技术。LIBS 技术被广泛应用于工业、农业、医药、环境、考古、军事爆炸侦探、太空探测等领域<sup>[7]</sup>。

近年来,关于 LIBS 技术从基础理论到实际应用被大量报道<sup>[6,7-9]</sup>。作为一个新兴的传感器技术,LIBS 越来越多的被应用到生物医药领域<sup>[10,11]</sup>。LIBS 技术提供了样品固有的元素指纹图谱信息。吴金泉等<sup>[12]</sup>采用 LIBS 技术对藏药七十味珍珠丸进行了定性研究,检测出 Mg、Ca、Na、Fe、Al、K、Li、Hg、Pb、Au 等 10 种元素<sup>[12]</sup>。Trevizan 等采用 LIBS 技术检测植物中的微量元素和常量元素<sup>[13,14]</sup>。Alvey 等采用 LIBS 技术建立石榴石的元素指纹图谱,并采用化学计量学方法实现石榴石产地分类<sup>[15]</sup>。Harmon R S 等<sup>[16]</sup>报道采用 LIBS 技术研究地质材料的元素指纹图谱。然而,LIBS 技术在藏药“佐太”的研究尚未见报道。本文以代表性的藏药“佐太”为研究载体,采用 LIBS 技术建立“佐太”快速元素分析方法,并建立其元素指纹图谱。

## 1 材料与方法

### 1.1 藏药“佐太”

供试材料藏药“佐太”为青海省藏医院药剂科提供。取“佐太”样品约 1 g,用压片机在 10 t 压力下持续 3 min,压制厚度约 1 mm、直径 13 mm 的样品锭片。

### 1.2 LIBS 仪器

实验采用商业 LIBS(ChemReveal™-3764,提赛环科仪器贸易(北京)有限公司)仪器。LIBS 系统采用 Q-调 Nd:YAG 激光器,基频光波长为 1 064 nm,激光脉冲最高能量为 400 mJ,重复频率为 2 Hz,脉冲宽度为 1-3 ns,光束发散角 $\leq 1$  m rad。激光器发射的激光光束经分束器及透镜聚焦到样品后击打样品。激光脉冲诱导产生的等离子体经透镜由光纤采集传导至 7 通道的光谱仪。光谱仪的波长范围约 170-950 nm,光谱分辨率为 0.1 nm。样品放置在三维精密运动载物台,保证不同位置的样品光谱采集。采用数字脉冲信号发生器控制激光器和光谱仪之间的延迟时间。通过可见光 CCD 探测器实时观测调整距离,实现激光最佳聚焦。选取样品表面 3×3 (100  $\mu\text{m}$ ×100  $\mu\text{m}$ ) 均匀排布的 9 个点进行激光击打测量。采集的光谱取平均值记录。采用 Chem Lytics 软件对采集到的光谱信号进行分析处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 “佐太”LIBS 光谱采集

Choi 团队采用 LIBS 技术在积分时间 1 ms,延迟时间 1  $\mu\text{s}$  条件下,检测包括食品、粘土、淤泥、合金、地质和农产品等 21 个标准参考物质(Standard Reference Materials, SRM)<sup>[17]</sup>。同时,王哲教授在此条件测定煤炭中碳的含量<sup>[18]</sup>。经测试,本实验采用积分时间为 1 ms,激光器触发和光谱采集的延迟时间为 1  $\mu\text{s}$ 。

图 1 为“佐太”在不同激光能量下的 LIBS 图。随着激光能量增大,信号强度增强,在能量为 200 mJ 时,信号强度最强。图 2 为汞元素 404.655 nm 处信号强度与 319-320 nm 处背景信号强度的比值

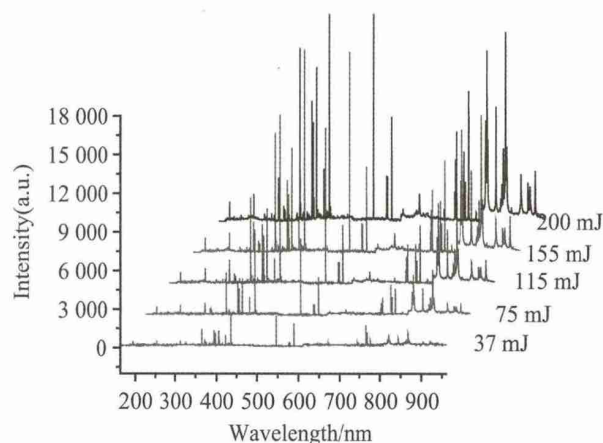


图 1 “佐太”LIBS 能量图

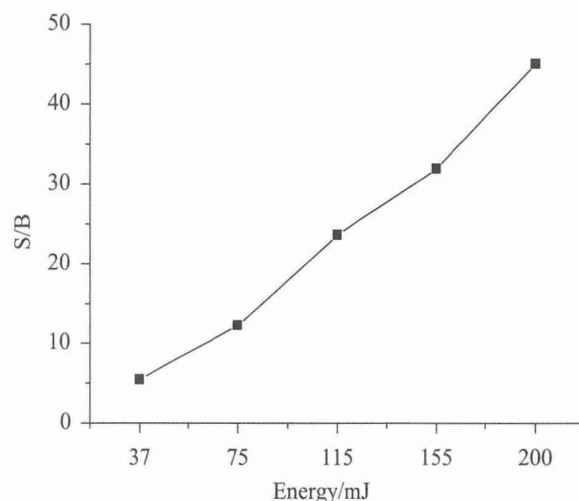


图 2 “佐太”激光能量优化

表 1 “佐太”中元素的特征谱线认证结果

元素	波长/nm	元素	波长/nm
As	193.911	Ca	393.375, 396.816, 422.64
Hg	253.522, 296.58, 312.541, 313.157, 364.934, 382.027, 404.65, 435.778, 440.457, 546.065, 576.865, 579.007, 817.839, 820.561, 821.429, 862.086	Al	394.417, 396.097
Mg	279.418	Pb	405.754
Cu	324.729, 327.376	Zn	481.033
Ag	328.046, 338.274	Na	588.952, 589.554
Fe	358.089, 374.947, 385.943, 406.381, 407.164, 407.789, 427.163, 430.749, 432.531, 438.344, 616.231, 823.377, 855.917, 858.556	H	656.315
Au	382.6	Li	670.754
		N	742.388, 744.306, 746.918, 843.762, 853.263
		K	766.523, 769.959
		O	777.212
		S	869.367, 920.368, 921.838, 922.786
		-	-

(信背比,  $S/B$ )。由图 2 可知,信背比随能量增加而增大,最大值出现在 200 mJ。但在此能量下,汞元素 435.778 nm 及 546.065 nm 信号强度超出量程。故选择 155 mJ 为最佳激光能量。

## 2.2 “佐太”元素的特征谱线辨识

采集“佐太”的 LIBS 光谱。通过 ChemLytics 软件自带的 NIST 数据库进行光谱认证,得到“佐太”的特征谱线指认结果,如表 1 所示。

## 2.3 “佐太”的 LIBS 光谱

图 3 为激光能量为 155 mJ 时,“佐太”的 LIBS 图谱。由图 3 可知,LIBS 光谱显示强的信号为汞元素 364.934 nm、404.655 nm、576.865 nm、579.007

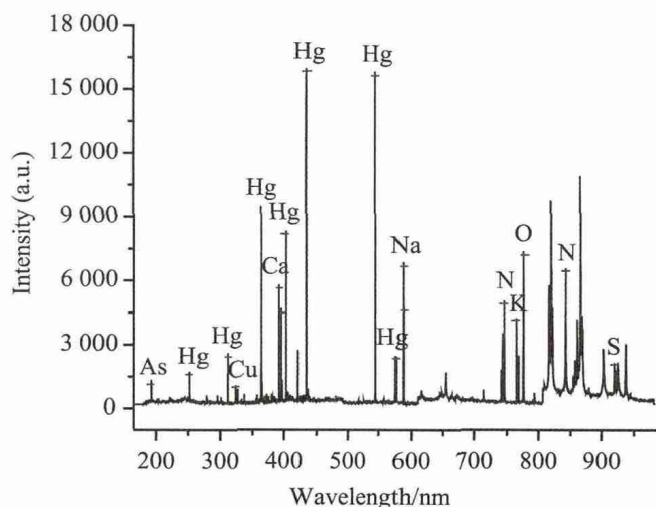


图 3 “佐太”的 LIBS 光谱图

nm; 钙元素 393.375 nm、396.816 nm; 钠元素 588.952 nm、589.554 nm; 氢元素 656.315 nm; 钾元素 766.523 nm、69.959 nm; 氮元素 746.918 nm 及氧元素 777.212 nm、777.492 nm,同时图谱中出现砷元素 193.911 nm,铜元素 324.729 nm,硫元素 920.368 nm、921.838 nm 和 922.786 nm 及金元素 382.600 nm。其中汞元素和硫元素信号主要来源于“佐太”中主要成分硫化汞。未检测到 C-N 及 C-C 分子谱带。

## 3 讨论

藏药作为祖国医学重要的民族药,以其独特的疗效为各族人民做出贡献。藏药“佐太”是诸多名贵藏成药的贵重原料,也是藏药中重金属的主要来源之一。本研究采用 LIBS 技术,对“佐太”进行了定性元素分析,获得其光谱图。“佐太”中主要含有 Hg、Ca、Na、Fe、K 及少量的 Pb、Ag 和 Au 等 14 种金属元素,同时检测到硫元素。本研究为探讨“佐太”炼制的物质基础提供了理论支持,为藏药重金属检测提供了新的技术。

LIBS 技术具有多元素同时检测的优势,在民族药物的元素快速检测方面,具有广阔的应用前景。

## 参考文献

- 1 王学勇,吾布力·吐尔地,赵保胜,等.藏药药性理论探析.中国中药杂志,2014,39(7):1199-1202.
- 2 王东平,魏立新,杜玉枝,等.藏药“佐太”中硫化汞含量测定的方法学考察.时珍国医国药杂志,2010,21(6):1359-1361.

- 3 阎立锋,马小科,朱清时.藏药佐太无机成分分析.中国中药杂志, 2007,32(2):159-160.
- 4 多杰,初诚.浅谈藏药“佐太”的作用机理与炮制流程.中国民族医药杂志,2013,19(7):11-12.
- 5 刘晓娜,吴志生,乔延江.LIBS快速评价产品质量属性的研究进展及在中药的应用前景.世界中医药,2013,8(11):1269-1272.
- 6 Hahn D W, Omenetto N. Laser-Induced breakdown spectroscopy (LIBS), Part I: Review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: Still-Challenging issues within the analytical plasma community. *Appl Spectrosc*, 2010, 64(12):335-366.
- 7 Hahn D W, Omenetto N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Appl Spectrosc*, 2012, 66(4):347-419.
- 8 Miziolek A W, Palleschi V, Schechter I. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications. Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2006:1-5.
- 9 Cremers D A, Radziemski L J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *John Wiley & Sons, Ltd.: New York*, 2006:1-2.
- 10 Singh V K, Rai A K. Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a review. *Lasers Med Sci*, 2011, 26(5):673-687.
- 11 Liu X Y, Wei J Z. Recent developments in biomedicine fields for laser induced breakdown spectroscopy. *J Biomed Sci Eng*, 2008, 1(3):147-15.
- 12 吴金泉,林兆祥,刘林美,等.藏药七十味珍珠丸的激光诱导击穿光谱检测.中南民族大学学报(自然科学版),2009,28(2):53-56.
- 13 Trevizan L C, Santos J D, Samad R E, et al. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials. *Spectrochim Acta B*, 2009, 64(5):369-377.
- 14 Trevizan L C, Santos J D, Samad R E, et al. Evaluation of LIBS for the determination of macronutrients in plant materials. *Spectrochim Acta B*, 2008,63(10):1151-1158.
- 15 Alvey D C, Morton K, Harmon R S, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy-based geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals: the example of garnet. *Appl Opt*, 2010, 49(13):C168-C180.
- 16 Harmon R S, Remus J, McMillan N J, et al. LIBS analysis of geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals. *Appl Geochem*, 2009, 24(6):1125-1141.
- 17 Choi S J, Lee K J, Yoh J J. Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of standard reference materials of various categories. *Appl Phys B*, 2013, 113(3):379-388.
- 18 Wang Z, Hou Z Y, Lui S L, et al. Utilization of moderate cylindrical confinement for precision improvement of laser-induced breakdown spectroscopy signal. *Opt Express*, 2012, 20(S6):A1011-1018.

### Study on Rapid Elemental Analysis of Tibetan Medicine “GTso Thal” by LIBS Technique

Liu Xiaona<sup>1</sup>, Shi Xinyuan<sup>1,2</sup>, Jia Shuaiyun<sup>1</sup>, Zhao Na<sup>1</sup>, Wu Zhisheng<sup>1,2</sup>, Qiao Yanjiang<sup>1,2</sup>

(1. School of Pharmacy, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China;

2. Key Laboratory of Chinese Medicine Information Engineering, State Administration of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100102, China)

**Abstract:** Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was applied to perform qualitative research on Tibetan medicine “GTso Thal” in order to establish a rapid element analysis method. The Nd: YAG laser with the fundamental frequency at 1064 nm was used. A high-power laser beam was focused on the surface of the sample. The spectrometer and CCD was used to detect its spectrum signals. Based on the National Institute of Standards and Technology (NIST) database, emission spectrum characteristics were differentiated. The LIBS spectra of “GTso Thal” showed multi-elements including Hg, Ca, Na, As, Fe, Mg, Al, K, Li, Pb, Ag, Au and S. Among them, Hg, Pb, Ag and Au were heavy mental elements. The results demonstrated that LIBS was a viable technique for analysis of Tibetan medicine “GTso Thal”. LIBS provided reliable elemental analysis on Tibetan medicine “GTso Thal”. The detection was real-time, rapid and in situ. It had prospects in the elemental analysis of ethnic medicine study. LIBS had broad application prospects.

**Keywords:** Tibetan medicine, “GTso Thal”, laser-induced breakdown spectroscopy, elemental analysis.

(责任编辑:刘燕 张志华,责任译审:王晶)