

再加热双脉冲激光诱导击穿光谱技术对黄连中Cu和Pb的定量分析

郑培超 李晓娟 王金梅 郑爽 赵怀冬

Quantitative analysis of Cu and Pb in *Coptidis* by reheated double pulse laser induced breakdown spectroscopy

Zheng Pei-Chao Li Xiao-Juan Wang Jin-Mei Zheng Shuang Zhao Huai-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 125202 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190148

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190148>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

共轴双脉冲激光诱导击穿光谱结合双谱线内标法定量分析植物油中的铬

Quantitative analysis of chromium in vegetable oil by collinear double pulse laser-induced breakdown spectroscopy combined with dual-line internal standard method

物理学报. 2017, 66(5): 054206 <https://doi.org/10.7498/aps.66.054206>

气雾化辅助激光诱导击穿光谱检测水中的痕量金属元素

Detection of metal element in water using laser-induced breakdown spectroscopy assisted by nebulizer

物理学报. 2015, 64(2): 024212 <https://doi.org/10.7498/aps.64.024212>

不同样品温度下聚焦透镜到样品表面距离对激光诱导铜击穿光谱的影响

Influence of distance between focusing lens and sample surface on laser-induced breakdown spectroscopy of brass at different sample temperatures

物理学报. 2019, 68(6): 065201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182198>

大质量样品厚度对 neutron 活化定量分析的影响和修正

Influence of mass sample thickness on quantitative analysis of neutron activation and its modification

物理学报. 2019, 68(8): 082801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182069>

激光诱导热光栅光谱测温技术研究

Laser induced thermal grating spectroscopy thermometry technique

物理学报. 2015, 64(12): 123301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.123301>

再加热双脉冲激光诱导击穿光谱技术对黄连中 Cu 和 Pb 的定量分析

郑培超 李晓娟 王金梅[†] 郑爽 赵怀冬

(重庆邮电大学光电工程学院, 光电信息感测与传输技术重庆重点实验室, 重庆 400065)

(2019年1月25日收到; 2019年4月9日收到修改稿)

基于单脉冲激光诱导击穿光谱 (single pulse laser-induced breakdown spectroscopy, SP-LIBS) 实验装置, 搭建了再加热双脉冲激光诱导击穿光谱 (re-heating double pulse laser-induced breakdown spectroscopy, RDP-LIBS) 系统, 实现了黄连中重金属元素 Cu 和 Pb 的检测. 固定激光脉冲频率为 4 Hz, 两束激光的总能量为 50 mJ, 实验优化了增强电荷耦合器件探测延时、脉冲间隔和双激光脉冲能量组合等参数对 Cu I (324.46 nm) 和 Pb I (405.78 nm) 光谱强度的影响, 得特征谱线 Cu I (324.46 nm) 的最佳激光能量组为 ($E_1 = 15$ mJ, $E_2 = 35$ mJ), 脉冲间隔和探测延时分别为 1.4 μ s 和 1.5 μ s; Pb I (405.78 nm) 的激光能量组也为 ($E_1 = 15$ mJ, $E_2 = 35$ mJ), 脉冲间隔和探测延时分别为 1.6 μ s 和 1.7 μ s. 为实现 RDP-LIBS 技术对中药材重金属元素检测性能的评估, 在最佳实验参数下, 分别对 Cu 和 Pb 进行 SP-LIBS 技术和 RDP-LIBS 技术定量分析, 检测限分别为 1.91 mg/kg 和 3.03 mg/kg, 较 SP-LIBS 技术, 检测限均有所降低, 满足《药用植物进出口绿色行业标准》的要求, 且 RDP-LIBS 的线性曲线拟合度都优于 SP-LIBS, 说明 RDP-LIBS 技术在中药材检测中具有更佳检测性能.

关键词: 再加热双脉冲, 黄连, 光谱增强, 检测限

PACS: 52.50.Jm, 42.62.-b, 32.30.-r, 52.38.Mf

DOI: 10.7498/aps.68.20190148

1 引言

黄连作为清热解毒的传统中药, 在医药学领域具有重要的作用. 但由于中药材生长的环境(水、土壤)易受到重金属的污染, 严重影响中药材的药性, 进而影响到人体的健康. 例如, 较高浓度的 Cu 具有溶血作用, 引起肝和肾良性坏死; Pb 中毒会危及神经消化系统和心血管系统, 抑制血红蛋白的合成, 引起贫血. 因此, 有必要利用现代光谱技术对中药材中的重金属进行快速分析研究. 目前, 应用于中药材检测的方法以光谱分析为主, 主要有原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法^[1-3]等, 由于以上方法存在样品制备复杂、耗时长、不能实时在线检测等缺

点, 急需发展更为方便快捷的光谱分析技术.

激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 技术是近年来发展迅速的光谱分析技术, 与传统的光谱检测技术相比, 具有多元素在线检测、分析速度快、样品预处理简单、操作便捷等优点, 现已广泛应用于材料分析、环境监测、食品安全、生物化学等领域的定性和定量分析^[4-11]. 最近, LIBS 技术也应用到中药材的检测研究中. 刘晓娜等^[12]通过 LIBS 技术对四种珍宝藏药进行快速元素分析, 发现四种藏药均含有 Ca, Na, K 和 Mg 等, 同时检测到 C-N 分子谱带, 其中, 在仁青常觉和二十五味珍珠丸中检测到 Fe, 仁青常觉和仁青芒觉中检测到重金属 Cu, Hg, 仁青常觉中检测到 Ag. 李占峰等^[13]利用 LIBS 技术对黄连中的 Pb 进行定量分析, 研究得出线性拟合度

[†] 通信作者. E-mail: wangjm@cqupt.edu.cn

R^2 为 0.976, 检测限为 0.19%. 此外李占峰等^[14] 采用 1064 nm 的纳秒脉冲激光器作为激发光源, 以黄连、附片、茯苓作为检测对象, 对 Cu 元素进行定量分析, 根据黄连、附片、茯苓的不同基体情况分别选取适当内标参量进行分析, 所得线性拟合度分别为 0.986, 0.931, 0.975. Wang 等^[15] 通过对独活根 LIBS 光谱进行主成分分析, 建立反向传播 (back propagation, BP) 神经网络模型对独活根的产地进行识别, 并与线性判别分析和支持向量机方法的识别结果进行比较; 最后对党参根产地进行鉴别验证主成分分析结合 BP 神经网络模型的有效性. 目前 LIBS 对中药材中金属元素的检测大多采用单脉冲 LIBS, 然而单脉冲 LIBS 技术探测灵敏度比较低, 难以满足实际使用要求.

再加热双脉冲激光诱导击穿光谱 (re-heating double pulse laser-induced breakdown spectroscopy, RDP-LIBS) 技术可以保留单脉冲优点的前提下增强光谱强度^[16-18]. St-Onge 等^[19] 使用共线双脉冲诱导铝合金样品, 观察到在相同两束激光能量值相等的条件下, Si I (288.16 nm) 和 Al II (281.62 nm) 光谱信号强度分别增强了 30 倍和 100 倍, 与单脉冲相比, 双脉冲可以增强光谱信号强度. Ahmed 等^[20] 使用共线双脉冲诱导 Cu 样品, 观测到在合适的激光波长和脉冲能量比时, 双脉冲可达到 30 倍的光谱信号增强. 王金梅等^[21] 通过采用再加热双脉冲方法以黄连为研究对象, 得到 Fe, Al, Ca, CN 的光谱强度较单脉冲分别增强了 4.0, 5.5, 10.0 和 3.5 倍, 并发现 RDP-LIBS 下的等离子

体电子激发温度和电子数密度均比 SP-LIBS 下的有所提高, 但对黄连中重金属元素的检测性能未做对比分析.

本文采用正交 RDP-LIBS 装置, 对清热解毒类的黄连中重金属元素 Cu, Pb 进行了检测, 通过分析探测延时、激光能量和脉冲间隔等参数, 对比了单脉冲 LIBS 和再加热双脉冲 LIBS 条件下的检测限, 实现了中药材重金属元素的检测.

2 实验及理论

2.1 实验装置

本文采用的实验装置如图 1 所示, 脉冲激光器 1 (Quantel, Ultra 100) 作为激发源输出垂直样品表面的激光, 经全反射镜通过焦距 $f = 100$ mm 的平凸透镜聚焦在黄连样品上产生等离子体, 激光器 2 (Quantel, Q-smart 450) 输出平行于样品表面的激光, 经过焦距 $f = 75$ mm 的平凸透镜对等离子体进行再加热, 两激光器之间的脉冲延时由四通道数字脉冲延时器 (美国 SRS, DG535) 进行控制, 两激光器输出波长均为 1064 nm, 工作频率为 20 Hz, 等离子体的辐射信号通过集成的光谱收集器耦合至传输光纤并送到中阶梯光栅光谱仪 (Andor Model SR-750) 进行分光, 并通过增强电荷耦合器件 (ICCD) 进行光电转换, 此外, 为使激光均匀烧蚀样品, 通过二维电动位移平台 (SC300-2A) 固定样品, 最后使用计算机处理.

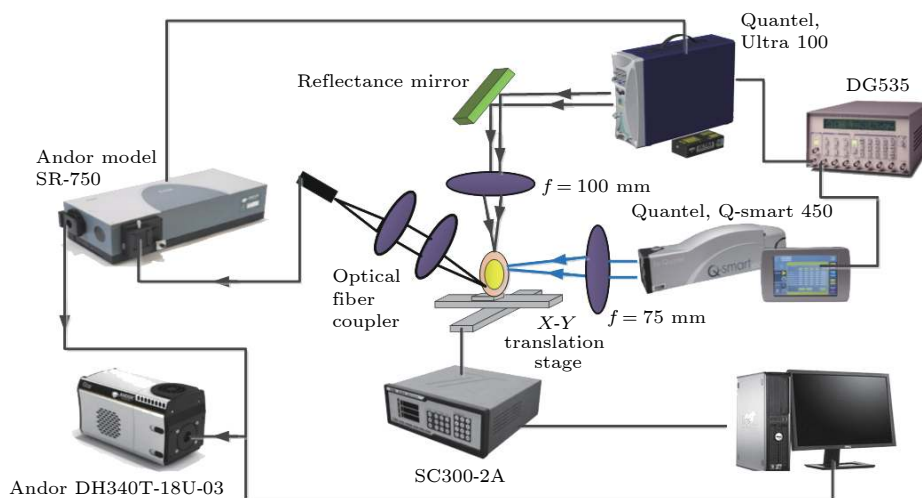


图 1 正交 RDP-LIBS 实验装置

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup for orthogonal re-heating DP-LIBS.

2.2 样品制备

实验所用的样品购买于重庆中药材市场,为实现再加热双脉冲 LIBS 技术对中药材重金属元素检测性能的评估,对黄连进行了标准样品的制备,首先通过粉碎机把不规则的黄连样品粉碎成粉末,过筛(100目),然后配置成含 Cu 浓度分别为 20, 40, 80, 160, 300, 500, 800 mg/kg, 含 Pb 浓度分别为 200, 400, 800, 1600, 3200, 6400 和 10000 mg/kg 的样品,最后,使用液压机(10 MPa, 2 min)将其压成直径 13 mm, 厚 2 mm 的中药材样品,如图 2 所示.



图 2 黄连样品
Fig. 2. *Coptidis Chinensis* samples.

3 结果与分析

3.1 双脉冲 LIBS 探测延时分析

由于特征谱线和背景辐射在激光诱导等离子体的生命周期里表现出不同的特点,所以通过调节 ICCD 的探测延时可以观察特征谱线在等离子体生命周期内的时间演化规律. 本文首先把激光脉冲频率、ICCD 探测门宽和脉冲间隔分别固定为 4 Hz, 0.2 μs 和 1.5 μs , 主脉冲激光能量为 $E_1 = 25$ mJ 和再加热脉冲激光能量 $E_2 = 25$ mJ; ICCD 探测延时变化范围为 0—4 μs , 间隔为 0.5 μs , 特征谱线净光谱强度和信噪比随 ICCD 探测延时的变化如图 3 所示. 特征谱线 Cu I (324.46 nm) 和 Pb I (405.78 nm) 的光谱强度随延时的增加而降低, 而信噪比随着探测延时的增加先增加之后降低. 这是由于在等离子体产生初期主要由韧致辐射占主导, 高温等离子体迅速向外膨胀并与外界进行能量交换, 连续背景辐射很强 [22], 但是连续背景辐射的衰减速度比特征谱线的衰减速度要快, 故随着延时的增加, 信噪比逐渐增加, 最后由于等离子体逐渐消失, 特征谱线的强度减弱, 所以信噪比也逐渐减弱, 综

合考虑信噪比和信号强度这两个因素, 选择 1.5 μs 和 1.7 μs 作为特征谱线 Cu I (324.46 nm) 与 Pb I (405.78 nm) 的最佳探测延时.

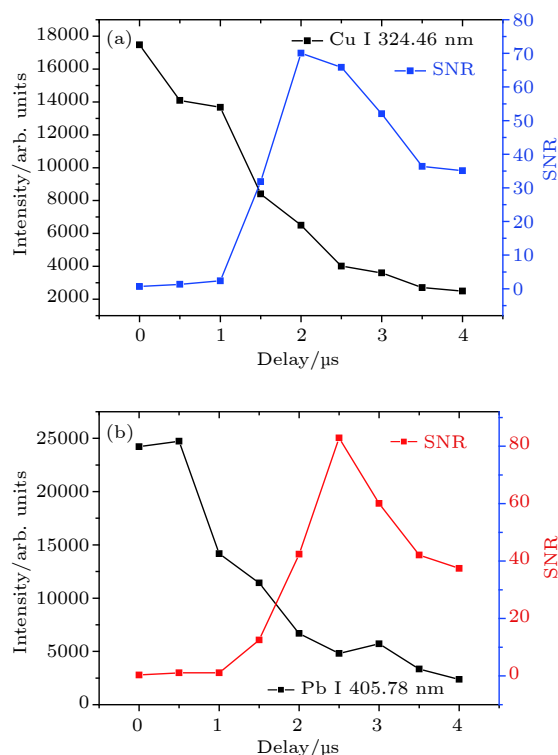


图 3 光谱强度和信噪比随探测延时的变化规律
Fig. 3. Evolutions of spectral intensity and signal-to-noise ratio (SNR) at different delay times.

3.2 双脉冲 LIBS 激光能量分析

LIBS 特征谱线信号强度值会受到激光能量的影响, 从理论上讲, 随着激光能量的增大样品的烧蚀质量也会增加, 从而特征谱线的辐射概率也随之增加. 但是, 由于本文的样品是采用固体压片的方法, 若第一束激光能量值过高会损害物理压片的平整效果, 造成的烧蚀坑要比理论上更大, 致使样品质量损失严重, 同时增加击穿样品的粉尘溅射, 在短时间内粉尘都会笼罩在样品上方, 对第二束激光脉冲激发等离子体产生影响, 降低光谱信号的强度.

为了研究两束激光能量比例对等离子体发射光谱强度的影响, 实验设定两束激光的总能量值为 50 mJ, 分为 e1 ($E_1 = 40$ mJ, $E_2 = 10$ mJ), e2 ($E_1 = 15$ mJ, $E_2 = 35$ mJ), e3 ($E_1 = 30$ mJ, $E_2 = 20$ mJ), e4 ($E_1 = 25$ mJ, $E_2 = 25$ mJ), e5 ($E_1 = 20$ mJ, $E_2 = 30$ mJ) 共 5 组数据, 研究 Cu I (324.46 nm) 和 Pb I (405.78 nm) 特征谱线光谱强

度随不同能量组的变化. Cu I (324.46 nm) 和 Pb I (405.78 nm) 的探测延时分别为 1.5 μs 和 1.7 μs , 激光频率和脉冲间隔分别为 4 Hz 和 1.5 μs ; 结果如图 4 所示, 对于特征谱线 Cu I (324.46 nm) 和 Pb I (405.78 nm) 在 e2 ($E_1 = 15 \text{ mJ}$, $E_2 = 35 \text{ mJ}$) 处光谱强度值最大, 可能由于当第一束激光作用于样品后瞬间形成等离子体, 等离子体随后向外扩散演化, 逐渐冷却衰减, 特征光谱强度也会逐渐减弱, 此时第二束激光脉冲经聚焦透镜会聚后产生高功率的激光能量能够再次加热冷却衰减的等离子体, 加剧等离子体内部的粒子间碰撞 [23], 使特征光谱强度得到增强, 因此定量分析选择该能量组.

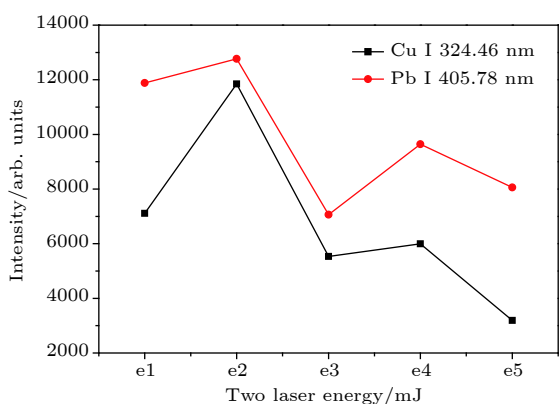


图 4 光谱强度随激光能量的变化
Fig. 4. Variation of spectral intensity in different energy groups.

3.3 双脉冲 LIBS 脉冲间隔分析

脉冲间隔是影响双脉冲 LIBS 光谱强度的重要参数 [24,25], 因为脉冲间隔会影响第二束激光与第一束激光诱导产生的等离子体相互作用的过程. 实验选择了 800 mg/kg 黄连样品作为研究对象, 通过控制数字脉冲延时发生器改变两束激光脉冲之间的时间变化, 主脉冲激光能量为 $E_1 = 15 \text{ mJ}$, 再加热脉冲激光能量为 $E_2 = 35 \text{ mJ}$, Cu I (324.46 nm) 与 Pb I (405.78 nm) 特征谱线的 ICCD 探测延时分别为 1.5 μs 和 1.7 μs , 激光脉冲频率为 4 Hz, ICCD 探测门宽为 0.2 μs 的条件下, 获得 Cu 和 Pb 元素光谱强度和信噪比随脉冲间隔的变化, 如图 5 所示. 分析图 5 可知 Cu I (324.46 nm) 谱线在 0—0.8 μs 之间光谱信号强度很高, 信噪比很低, 这是由于第一束激光诱导产生的等离子体随着脉冲间隔的变大, 体积增大, 进一步吸收了第二束激

光能量, 使等离子体电子激发温度升高, 从而导致等离子体的韧致辐射增强, 但是随着脉冲间隔的继续变大, Cu I (324.46 nm) 谱线特征信号开始减弱, 信噪比逐渐增大再减少. 而对于 Pb I (405.78 nm) 是该现象发生在 1.2 μs 之后. 综合考虑光谱强度和信噪比两个因素, 选择 1.4 μs 和 1.6 μs 分别作为 Cu I (324.46 nm) 与 Pb I (405.78 nm) 定量分析的脉冲间隔实验条件.

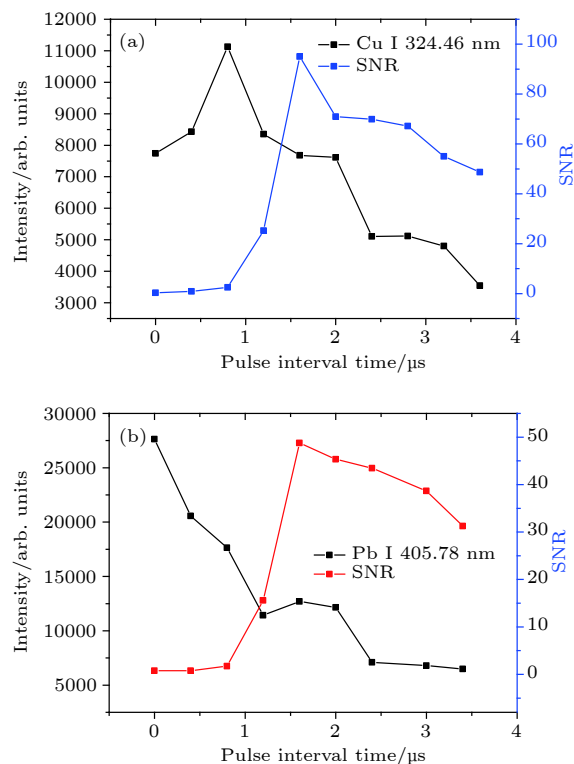


图 5 光谱强度和信噪比随脉冲间隔的变化
Fig. 5. Variations of signal intensity and SNR as a function of pulse interval time.

3.4 SP-LIBS 与 RDP-LIBS 光谱强度对比

对重金属元素 Cu 与 Pb 进行定量分析时, 实验参数激光脉冲频率设置为 4 Hz, 特征谱线 Cu I (324.46 nm) 在 SP-LIBS 条件下的激光能量值为 50 mJ, ICCD 探测延时为 1.5 μs ; RDP-LIBS 的激光能量组值为 ($E_1 = 15 \text{ mJ}$, $E_2 = 35 \text{ mJ}$), 脉冲间隔和探测延时分别为 1.4 μs 和 1.5 μs ; 同理特征谱线 Pb I (405.78 nm) 在 SP-LIBS 的条件下激光能量值为 50 mJ, 探测延时为 1.7 μs , RDP-LIBS 的激光能量组值为 ($E_1 = 15 \text{ mJ}$, $E_2 = 35 \text{ mJ}$), 脉冲间隔和探测延时分别为 1.6 μs 和 1.7 μs . 所得光谱见图 6, 可以看出 Cu I (324.46 nm) 特征谱线的光

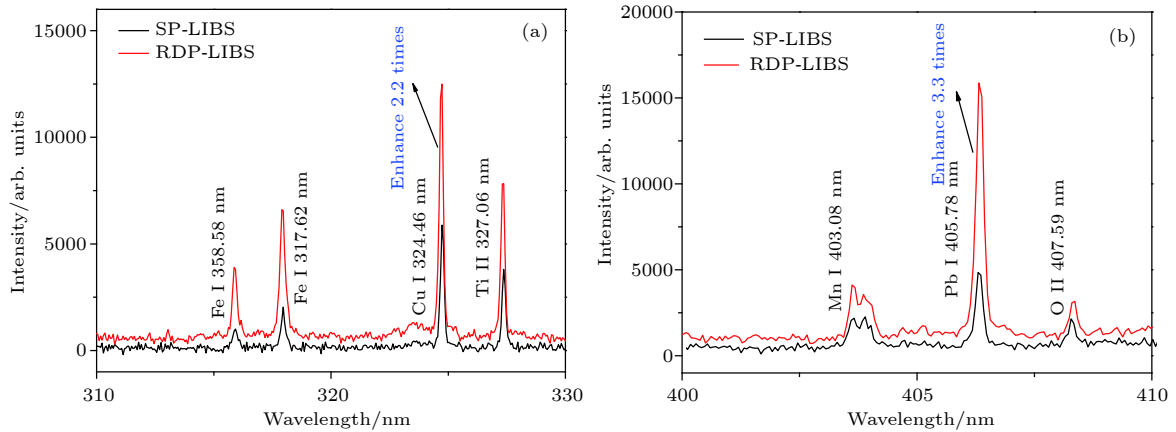


图 6 SP-LIBS 和 RDP-LIBS 光谱强度对比

Fig. 6. Comparison of spectral intensity between SP-LIBS and RDP-LIBS.

谱强度约从 5779 counts 增加到 12749 counts, 增强了约 2.2 倍; Pb I (405.78 nm) 特征谱线的光谱强度约从 4703 counts 增加到 15838 counts, 增强了约 3.3 倍. 这是因为在合适的时间间隔内, 第二束激光对第一束激光形成的等离子体再加热, 导致光谱信号增强, 同时说明, 与 SP-LIBS 相比, RDP-LIBS 可以提高被测元素的光谱强度.

3.5 定量分析

为了对比 SP-LIBS 和 RDP-LIBS 技术的检测性能, 本文使用外标法分别建立了黄连标准参考样品的 Cu I (324.46 nm) 和 Pb I (405.78 nm) 定标模型. 使用下列公式分析计算 Cu I (324.36 nm) 和 Pb I (405.78 nm) 特征谱线的检测限:

$$LOD = \frac{3\sigma}{k}, \quad (1)$$

式中, σ 为在特征谱线处背景光谱强度的标准偏差, k 为定标曲线的斜率. 图 7 分别给出了采用 SP-LIBS 与 RDP-LIBS 技术对黄连中 Cu 和 Pb 元素

检测的定标曲线, 具体的性能参数如表 1 所列.

分析得知, SP-LIBS 技术与 RDP-LIBS 技术对黄连中重金属 Cu 元素的检测限结果分别是 5.13 mg/kg 和 1.91 mg/kg, Pb 元素的检测限分别是 10.87 mg/kg 和 3.03 mg/kg. 与 SP-LIBS 对比, 采用 RDP-LIBS 对黄连中重金属 Cu 元素的检测限降低了约 10/27, 重金属 Pb 元素的检测限降低了约 5/18. 说明 RDP-LIBS 方法在对黄连中重金属元素进行检测研究时, 其检测性能优于 SP-LIBS 方法, 且满足《药用植物进出口绿色行业标准》的要求.

此外, 为进一步验证 RDP-LIBS 的检测性能, 在上述的定标曲线中对重金属元素 Cu 和 Pb 元素进行检测分析, 检测结果如表 2 所列, 证明 RDP-LIBS 对重金属元素 Cu 和 Pb 元素检测性能优于 SP-LIBS, 这是由于 RDP-LIBS 的第二束激光脉冲会使第一束激光脉冲烧蚀产生的等离子体再次激发, 使等离子发射光谱强度更强, 并且表明 RDP-LIBS 具有较好的检测准确度.

表 1 特征谱线的检测限 (LOD) 和线性拟合度 (R^2) 对比

Table 1. Comparison of detection limits and relative standard deviations of characteristic lines.

		特征谱线	
		Cu I 324.46 nm	Pb I 405.78 nm
$LOD/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	SP-LIBS	5.13	10.87
	RDP-LIBS	1.91	3.03
	GB/T 5009	20	5
R^2	SP-LIBS	0.9738	0.9287
	RDP-LIBS	0.9931	0.9926

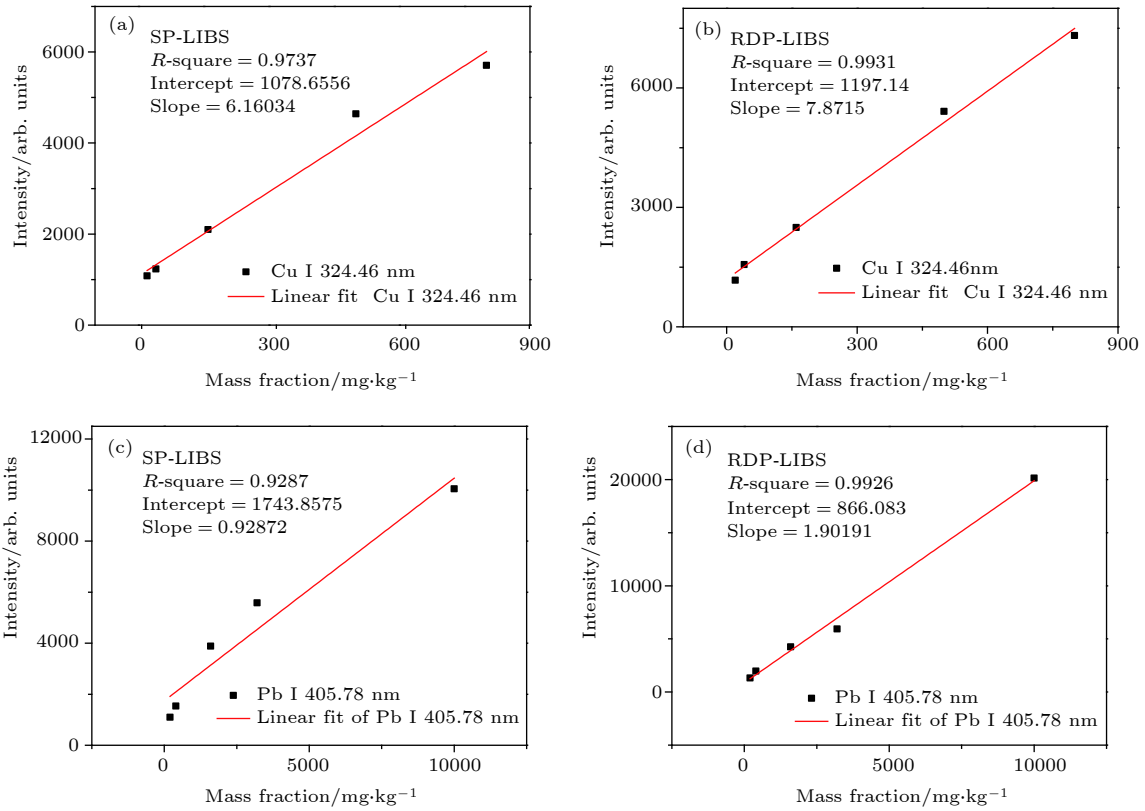


图 7 SP-LIBS 和 RDP-LIBS 下 Cu, Pb 元素定标曲线拟合图
Fig. 7. Linear fitting curves of Cu and Pb in SP-LIBS and RDP-LIBS.

表 2 Cu 和 Pb 检测能力对比
Table 2. Comparison of detection ability between Cu and Pb.

误差分析	元素							
	Cu				Pb			
	实际值/mg.kg ⁻¹	测量值/mg.kg ⁻¹	相对误差/%	精密度/%	实际值/mg.kg ⁻¹	测量值/mg.kg ⁻¹	相对误差/%	精密度/%
SP-LIBS	80	67.7	15.4	9.8	800	638.3	20.2	5.4
	300	244.4	18.5	7.6	6400	7163.5	11.9	4.2
RDP-LIBS	80	69.5	13.1	7.8	800	693.9	13.2	3.6
	300	323.5	7.7	3.1	6400	5936.4	7.2	3.8

4 结 论

本文以黄连作为实验样品, 通过优化 ICCD 探测延时、激光能量和脉冲间隔等影响 RDP-LIBS 特征谱线信号强度的重要因素, 开展了 SP-LIBS 与 RDP-LIBS 中重金属元素 Cu 和 Pb 的光谱强度、检测限对比研究. 基于最优实验条件, 对比 SP-LIBS 和 RDP-LIBS 的光谱强度, 发现 RDP-LIBS 时 Cu I (324.46 nm) 的光谱强度约提高了 2.2 倍, 特征谱线 Pb I (405.78 nm) 的光谱强度约提高了 3.3 倍; 且 Cu 元素检测限由 5.13 mg/kg 降低为

1.91 mg/kg, Pb 元素检测限由 10.87 mg/kg 变为 3.03 mg/kg, 表明 RDP-LIBS 技术具有更好的检测性能.

参考文献

- [1] Yuan X D, Ling K W, Keuing C W 2009 *Phytochem. Anal.* **20** 293
- [2] Arpadjan S, Celik G, Taşkesen S, Gucer S 2008 *Food Chem. Toxicol.* **46** 2871
- [3] Zhang X H, Li H, Qin K M, Cai H, Liu X, Zheng L J, Gu J, Cai B C 2014 *Anal. Lett.* **47** 1589
- [4] Guo Y M, Deng L M, Yang X Y, Li J M 2017 *J. Anal. Atom. Spectrom.* **32** 2401
- [5] Zhu Z H, Li J M, Guo Y M, Cheng X, Tang Y, Guo L B, Li,

- X Y, Li, X Y, Lu Y F, Zeng, X Y, 2017 *J. Anal. Atom. Spectrom.* **32** 205
- [6] Zheng P C, Liu H D, Wang J M, Shi M J, Wang X M, Zhang B, Yang R 2015 *J. Anal. Atom. Spectrom.* **30** 867
- [7] Zhao F G, Zhang Y, Zhang L, Yin W B, Dong L, Ma W G, Xiao L T, Jia S T 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 165201 (in Chinese) [赵法刚, 张宇, 张雷, 尹王保, 董磊, 马维光, 肖连团, 贾锁堂 2018 *物理学报* **67** 165201]
- [8] Wang J M, Shi M J, Zheng P C 2017 *J. Appl. Spectrosc.* **84** 188
- [9] Wang J M, Xue S W, Zheng P C, Chen Y Y, Peng R 2017 *Anal. Lett.* **50** 2000
- [10] Wu Y Q, Liu J, Mo X X, Sun T, Liu M H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 054206 (in Chinese) [吴宜青, 刘津, 莫欣欣, 孙通, 刘木华 2017 *物理学报* **66** 054206]
- [11] Wang Q Q, Liu K, Zhao H 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 044206
- [12] Liu X N, Shi X Y, Jia S Y, Zhao N, Wu Z S, Qiao Y J 2015 *China J. Chin. Mater. Med.* **40** 2239 (in Chinese) [刘晓娜, 史新元, 贾帅芸, 赵娜, 吴志生, 乔延江 2015 *中国中药杂志* **40** 2239]
- [13] Li Z F, Wang R W, Deng H 2016 *Infrared Laser Eng.* **45** 1006003 (in Chinese) [李占锋, 王芮雯, 邓琥, 尚丽平 2016 *红外与激光工程* **45** 1006003]
- [14] Li Z F, Wang R W, Deng H, Shang L P 2016 *Chin. J. Lumin.* **37** 100 (in Chinese) [李占锋, 王芮雯, 邓琥, 尚丽平 2016 *发光学报* **37** 100]
- [15] Wang J M, Liao X Y, Zheng P C, Xue S W, Peng R 2018 *Anal. Lett.* **51** 575
- [16] Skrodzki P J, Becker J R, Diwakar P K, Harilal S S, Hassanein A 2016 *Appl. Spectrosc.* **70** 467
- [17] Lei W Q, Motto-Ros V, Boueri M, Ma Q L, Zheng L J, Zeng H P, Yu J 2009 *Spectrochim. Acta B* **64** 891
- [18] Wang Z Z, Deguchi Y, Liu R W, Ikutomo A, Zhang Z Z, Chong D T, Yan J P, Shiou F J 2017 *Appl. Spectrosc.* **71** 2187
- [19] St-Onge L, Detalle V, Sabsabi M 2002 *Spectrochim. Acta B* **57** 121
- [20] Ahmed R, Iqbal J, Baig M A 2015 *Laser Phys. Lett.* **12** 066102
- [21] Wang J M, Zheng H J, Zheng P C, Tan G N 2018 *Chin. J. Lasers* **45** 0702006 (in Chinese) [王金梅, 郑慧娟, 郑培超, 谭癸宁 2018 *中国激光* **45** 0702006]
- [22] Yu J, Ma Q, Mottoros V, Lei W Q, Wang X C, Bai X S 2012 *Front Phys.-Beijing* **7** 649
- [23] Yu Y, Zhao N J, Fang L, Meng D S, Gu Y H, Wang Y Y, Jia Y, Ma M J, Liu J G, Liu W Q 2017 *Spectrosc. Spect. Anal.* **37** 588 (in Chinese) [余洋, 赵南京, 方丽, 孟德硕, 谷艳红, 王园园, 贾尧, 马明俊, 刘建国, 刘文清 2017 *光谱学与光谱分析* **37** 588]
- [24] de Giacomo A, Dell'Aglio M, Bruno D, Gaudiuso R, de Pascale O 2008 *Spectrochim. Acta B* **63** 805
- [25] Song C, Gao X, Shao Y 2016 *Optik* **127** 3979

Quantitative analysis of Cu and Pb in *Coptidis* by reheated double pulse laser induced breakdown spectroscopy

Zheng Pei-Chao Li Xiao-Juan Wang Jin-Mei[†]
Zheng Shuang Zhao Huai-Dong

(College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing Municipal Level Key Laboratory of Photoelectric Information Sensing and Transmission Technology, Chongqing 400065, China)
(Received 25 January 2019; revised manuscript received 9 April 2019)

Abstract

Coptidis plays an important role in the field of traditional Chinese medicine. However, it is easily polluted by heavy metals in environment (water and soil), and thus can affect human health. In order to detect the heavy metal elements Cu and Pb in *Coptidis*, which was purchased from the Chinese herbal medicine market in Chongqing, the reheated double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (RDP-LIBS) is investigated. In order to reduce the experimental error caused by the irregular shape, it is necessary to pretreat the *Coptidis* samples prior to the determination step. The *Coptidis* samples are dried, milled, and sieved to form thin cylindrical tablets each with a diameter of 13 mm and thickness of 2 mm, which are formed under a mechanical press of 10 MPa for 2 min. The influences of the main experimental parameters, such as double-pulse LIBS detection delay, double-pulse LIBS laser energy, and double-pulse LIBS pulse interval are optimized. According to the LIBS signal intensity and signal-to-background ratio, the optimal laser energy set of the characteristic line Cu I (324.46 nm) covers $E_1 = 15$ mJ and $E_2 = 35$ mJ, and the pulse interval and detection delay time are 1.4 μ s and 1.5 μ s respectively; the laser energy set of Pb I (405.78 nm) also covers $E_1 = 15$ mJ and $E_2 = 35$ mJ, and the pulse interval and detection delay time are 1.6 μ s and 1.7 μ s, respectively. Comparing with the scenarios of single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, it can be seen that the spectral intensity of Cu I (324.46 nm) increases from 5779 counts to 12749 counts, i.e. it increases about 2.2 times; the spectral intensity of Pb I (405.78 nm) characteristic line increases from 4703 counts to 15838 counts, i.e. it increases about 3.3 times. It is shown that the second laser pulse re-excites the plasma which is generated by the first laser pulse, thus making the plasma emission spectrum stronger. The detection performances of heavy metal elements in Chinese medicinal materials are evaluated by RDP-LIBS and SP-LIBS. The results show that the detection limit of Cu decreases from 5.13 mg/kg to 1.91 mg/kg, and the detection limit of Pb decreases from 10.87 mg/kg to 3.03 mg/kg. There was observed a noticeable difference in the limit of detection between Cu and Pb, which meets the requirements of the Green Industry Standard for Import and Export of Medicinal Plants. Moreover, the linear curve fitting degree of RDP-LIBS is higher than that of SP-LIBS, which indicates that the RDP-LIBS technology has better detection performance in Chinese herbal medicine.

Keywords: reheat double pulse, *Coptidis*, spectral enhancement, limit of detection

PACS: 52.50.Jm, 42.62.-b, 32.30.-r, 52.38.Mf

DOI: 10.7498/aps.68.20190148

[†] Corresponding author. E-mail: wangjm@cqupt.edu.cn