

LIBS 技术在中药质量快速评价中的应用及研究进展*

刘晓娜¹, 王喜波², 车晓青^{3**}, 吴志生⁴, 李德芳¹, 郑秋生^{1**}

(1. 滨州医学院 烟台 264003; 2. 蓬莱市海洋发展和渔业局 蓬莱 265600 ; 3. 山东润中药业有限公司 烟台 264003; 4. 北京中医药大学 北京 100029)

摘要:激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是一种快速、多元素同时检测的微区分析技术。激光脉冲通过对样品表面的激光灼烧,获取样品组成元素的等离子体光谱,从而实现样品的分析。作为一种绿色的、高效的元素检测技术,LIBS具有样品制备简单、无损或微损等优势,能够实现多元化对象(包括固体、液体、气体、气溶胶四种形态的物质)的原位、在线及远程检测。随着LIBS技术日趋成熟及相关科学理论的发展,LIBS成为了中药行业的新兴分析检测工具。本文简述了LIBS的基本原理,综述了其在中药中的元素分析、产地鉴别、药材真伪掺假、重金属检测及生产过程控制的应用及进展。LIBS技术在中药测领域的应用具有很大潜力,必将成为中药质量评价重要手段。

关键词:激光诱导击穿光谱技术 中药质量评价 多元素检测

doi: 10.11842/wst.20190505006 中图分类号: R288 文献标识码: A

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)是一种新兴的、快速的微区多元素检测技术,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^[1-3]。区别于传统的元素分析技术(如原子吸收光谱、电感耦合等离子体-原子发射光谱、电感耦合等离子体-质谱),LIBS具有快速、绿色、多元素检测的特点。单个的激光脉冲足以预测样品的元素组成,所需时间仅为几秒钟;无需或几乎不需要样品预处理,适合直接、原位、在线及远程检测,实现真正意义上的快速评价。伴随激光技术、探测光学技术及成像技术的不断创新,LIBS进入快速发展时期。基于LIBS技术的诸多优势,其在中药领域中的应用日益增加。本文旨在介绍LIBS技术的基本原理及其在中药领域中的应用,并对其未来的发展前景做

出展望。

1 LIBS 技术简介

LIBS技术出现于20世纪60年代,继第一台红宝石激光器问世之后,激光光源技术、探测光学技术、高时间分辨测量技术、成像技术及各种光谱数据处理技术的不断创新,LIBS实验装置不断更新^[4]。涌现出双脉冲或多脉冲激光诱导击穿光谱、时间或空间分辨激光诱导击穿光谱、偏振激光诱导击穿光谱、微探针激光诱导击穿光谱、分子激光诱导击穿光谱及LIBS与其它分析技术联合应用光谱(拉曼-激光诱导击穿光谱)等^[5-6]。伴随激光技术和光谱探测技术的发展,LIBS技术日趋成熟,光纤耦合型、便携式、遥感式仪器成为发展主流,使其更适于原位、现场和远程及恶劣环境

收稿日期:2019-05-05

修回日期:2020-02-17

* 国家自然科学基金青年科学基金项目(81903796):基于中药双向调节药效特异性的西洋参质量评价方法研究,主持人:刘晓娜;山东省高等学校科技计划项目(科技类)A(J18KA287):基于多元信息融合的阿胶质量标准评价方法研究,主持人:刘晓娜;滨州医学院科研启动基金(BY2016KYQD02):基于LIBS技术的安宫牛黄丸中砷和汞元素定量评价研究,主持人:刘晓娜;滨州医学院大学生创新创业训练计划项目(201810440142):基于四时五味养生观的中药茶剂研究,主持人:李佩窈。

** 通讯作者:郑秋生,教授,主要研究方向:肿瘤与心脑血管药理学;车晓青,中级工程师,主要研究方向: 中药质量评价。

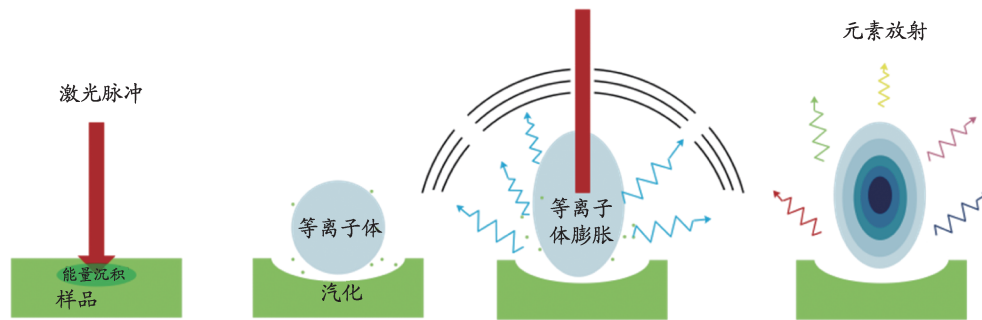
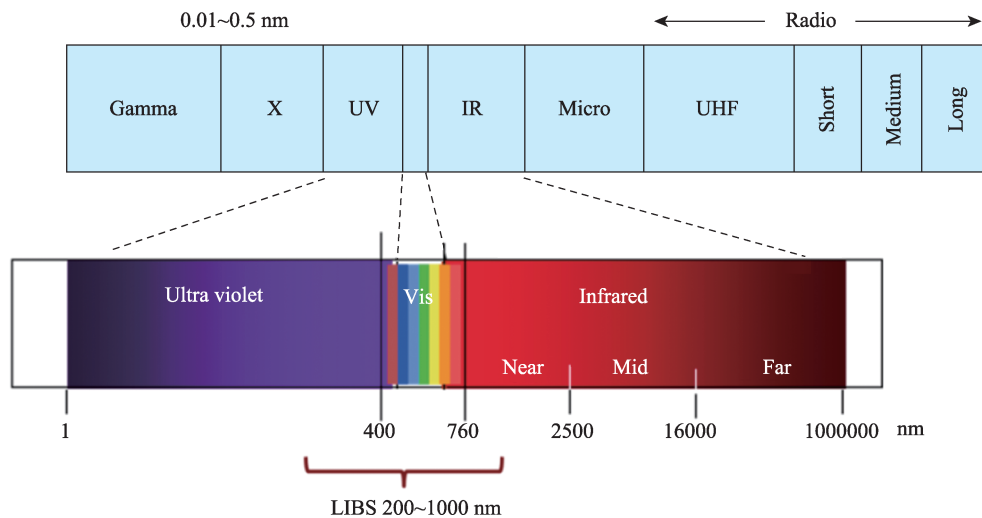
图1 激光诱导等离子体的演化周期图^[7-8]

图2 LIBS所在的波谱范围

中的应用。

1.1 LIBS 基本原理

激光诱导击穿光谱的基本原理是一束高能激光脉冲聚焦到样品微区表面,激光与物质相互作用形成了大量处于高能态的原子、离子和自由电子,但整体上呈近似电中性的等离子体,称为“等离子体”^[7-8]。高能态的粒子从激发态跃迁到能量较低的基态向外辐射能量,发射出待测样品中各元素的特征发射谱,如图1所示。

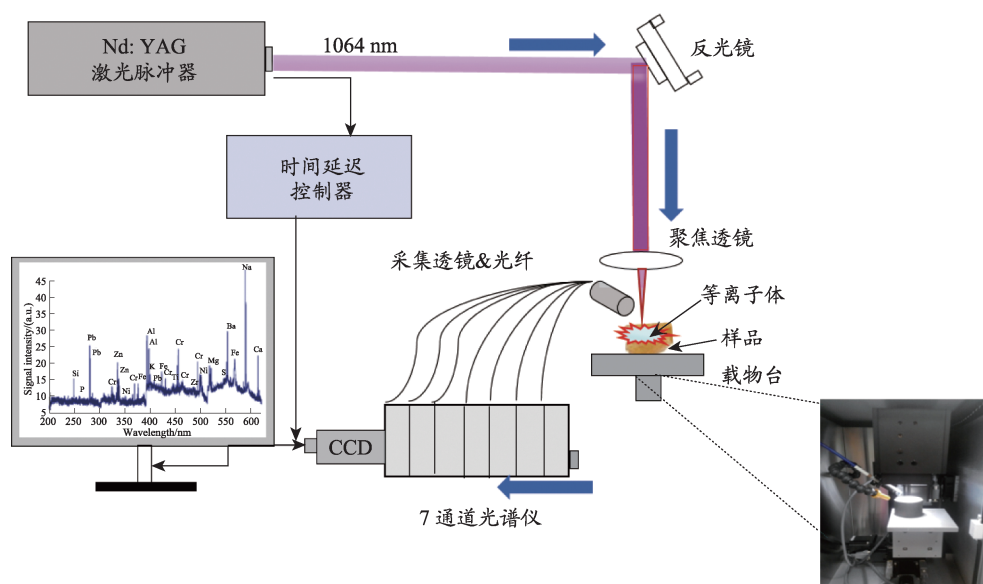
由于不同元素原子自身结构的不同,其能级也有所不同,激光能量的激发作用下,产生等离子体,在等离子体冷却过程中,处于激发态的粒子会向基态或者低能级跃迁而辐射光子,光子具有特定的波长,并与元素一一对应,而且发射谱线强度和其所属元素的含量之间存在线性关系,通过对特征谱线的辨识与测量,实现待测元素的定性及定量分析^[2]。激光诱导击穿光谱发射谱线是位于约200~1000 nm谱带区,如图2所示。激光诱导击穿光谱元素标定原则主要依据美

国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)的原子光谱数据库^[1]。

1.2 LIBS检测系统结构

LIBS构造示意图如图3所示,由脉冲激光器、聚焦系统(由反射镜和聚焦透镜组成)、载物台、光谱信号采集系统、光谱探测系统、时间延迟控制器、光谱处理软件等组成。脉冲激光器提供激发光源,产生高度集中的高能激光,聚焦系统将激光束汇聚在样品表面,进而激发样品产生能量沉积,逐渐烧灼、熔融,产生高电子密度的等离子体;随后,光学采集系统收集等离子体的发射谱线,并通过光纤把光学信号传导到光谱仪探测系统,进行时间分辨或空间分辨;然后通过计算机进行分析。LIBS技术能够实现元素的定性定量分析,主要是根据元素的谱线特征及元素的含量与信号强度成比例的关系^[1]。

随着理论和方法的不断完善,LIBS仪器朝向高精度、小型化、智能化发展,在中药元素测定方面的应用将逐步拓展,便携式LIBS系统如图4所示。

图3 LIBS构造示意图^[9]图4 便携式LIBS系统^[2]

1.3 LIBS与X射线荧光(XRF)技术对比

LIBS与XRF均为快速微区多元素检测技术,具有样品处理简单,样品的破坏性小的技术优势。在众多元素分析技术中,XRF技术应用较早,其工作原理是X射线作为激发源激发原子内层电子,产生特征X射线;依据荧光的波长和能量确定元素种类和浓度^[10]。LIBS为相对安全的绿色检测技术,检测对象具有多元化的特点,可检测固体、液体、气体、气溶胶四种形态

的物质。不均匀性固体样本,会影响LIBS技术检测准确度。配合显微系统,LIBS技术可实现微米级空间分辨的物质成份分析。在检测液体物质时,通常将液态转化为固态,然后再进行样品的LIBS检测。与XRF技术相比,LIBS技术为原子外层电子激发,理论上可以检测元素周期表中所有元素,对低原子序数元素激发更灵敏;两者均可为无损或微损分析技术;LIBS具备远程和遥测能力;高分辨LIBS可实现同位素分析;且

表1 LIBS与XRF技术对比统计表

	LIBS	XRF
技术原理	原子外层电子激发	原子内层电子激发;元素不同特征激发能不同
检测元素	理论上元素周期表中所有元素,对低原子序数元素激发更灵敏	适合检测原子序数的元素($Z > 22$)
分析特征	微损甚至无损微区分析	可进行原位无损分析
空间分辨率	光斑直径可控,可实现几十微米至几百微米光斑尺寸	光斑直径为几毫米;利用特殊透镜,可实现更小尺寸的微区分析
深度分辨分析	可进行深度分辨分析,	全反射模式(TXRF)可实现纳米级的深度分辨分析
检测距离	非接触测量,具备远程和遥测能力	为近距离非接触检测
分析速度	快速,一般几秒内	数十秒至分钟级
同位素分析	可利用原子或分子特征谱线检测	难以实现
谱线特征	元素特征峰信息非常丰富	谱线相对简单,受谱线重叠干扰及基质效应影响,谱线解析及校正要求高
样品制备	直接测量或简单的样品制备	样品制备简单
分析结果	较好,可实现定性和定量分析	良好,可满足定性和定量分析
防护要求	使用中需要护目镜即可	使用中辐射防护要求较高

LIBS技术的防护要求较低,仅需要注意激光对眼睛的伤害。目前,LIBS的检测限尽管有所提高,但其精密程度依然逊色于XRF技术。LIBS与XRF技术对比见表1。

2 LIBS在中药材中的应用

随着元素检测技术的不断进步和人们对常量和微量元素与健康研究的深入,中药中无机元素越来越引起了人们的关注,从重金属的检测到无机痕量元素的机体作用的研究。元素作为中药有效成分的重要组成部分,是中药质量控制不可或缺的特征参数,是潜在的质量标志物^[11]。作为一种绿色的多元素快速检测技术,LIBS技术被应用于中药领域,并展现出巨大的优势^[12]。基于“全息成分”角度,作者提出中药多元素指纹图谱的质量评价研究思路。中药的“LIBS元素组谱”涉及中药的产地、真伪、品种鉴别;中药质量与功能分类研究和中药组方解析研究等,为中药产品质量控制标准和鉴定方法、中药复方配伍、新药开发和临床应用提供科学依据。

2.1 LIBS技术的中药元素含量测定

中药药效不仅与其含有的有机成分有关,而且与微量元素关系密切^[13]。元素的种类及含量与中药性味、归经、功效等密切相关^[14]。而LIBS技术用于中药微量元素的定性、定量分析应用前景广阔,如在天麻、炒泽泻、莪术、天花粉、土茯苓等中药材中的定量分析^[15-17]。钙、镁离子与丹参的功能主治间接相关,是丹参药效评价的重要指标,刘涛等^[18]采用LIBS技术建立

了丹参中钙、镁元素的定量评价方法。研究表明不同产地的丹参药材中所含的钙、镁离子含量差异较大。Daniel F. Andrade等^[19]采用LIBS技术测定了18种波兰草药中钙、钾和镁其他金属元素(钠、铜、铁、锰、锌等),并对其中的钙、钾和镁进行定量分析,结果与ICP-OES一致。Kuan Wei Se等^[20]采用LIBS结合偏最小二乘回归(PLSR)测量30种蜂蜜中的钙、镁、钠元素的含量,取得满意的结果。郭锐等^[21]利用LIBS对山西省太谷县的3个品种红枣果实中的钙、铁、钠含量进行了测定,获得了三种矿质元素的相对含量。尹文怡等^[22]检测了艾草香、沉香的高分辨LIBS光谱,鉴别出了样品中锰、钙、铜和铁等元素,并测定了元素的相对含量。Liu等^[23]通过绘制12个地区的灯芯草中四种矿物质元素(Mg、Ca、Ba、Na)谱线强度的分布进行了研究,为LIBS在中药研究中的应用提供了一种新途径。

2.2 LIBS技术在中药产地鉴别中的应用

道地药材是中医药的精髓,其理念根植于传统中医药理论,来源于生产和医药实践,是古人评价药材质量的独特标准,是当代评价药材质量的重要标志^[24]。现代研究表明药材的道地性与生物地球化学息息相关^[25-26]。受自身遗传特性和生长环境的影响,不同产地的药材从土壤中摄取元素的种类及含量存在差异,即道地药材拥有独特的元素谱。从元素角度出发研究药材道地性的形成和道地药材的鉴定已引起广泛关注^[27]。然而,常规的元素分析方法多以单一元素和多元素为主,难以全面表征药材的道地性内涵,且检验方法耗时耗力。刘晓娜等^[9,28]采用LIBS技术建立艾

纳香的全元素谱,利用多元分析方法对 LIBS 数据进行模式识别分析,实现未知样本产地的归属,并采用 VIP 值筛选出元素质量标志物 K、Ca、Na 等,从元素角度揭示产地对药材的影响。Jinmei Wang 等^[29]采用 LIBS 技术结合主成分分析(PCA)和人工神经网络(ANN)技术,对不同产地白芷、党参、川芎三种药材进行鉴定,证实了 LIBS 技术是一种有效的中药鉴别工具。基于 LIBS 多元素谱的研究为道地药材质量评价标准及中药物质基础研究提供了新的思路。

2.3 LIBS 技术在中药材的真伪、掺假鉴别中的应用

快速、准确地鉴别中药真伪是保证中药疗效的关键。微量元素的含量和分布在植物体内存在一定的规律,结合数据处理技术,可区分不同品种、不同生产方法的样品。Trevizan 等^[30]采用 LIBS 技术检测了植物中的微量元素和常量元素。LIBS 技术能够实现乳香、没药和松香的快速元素分析及树脂判别,为树脂类药材元素检测提供理论与数据支持^[31]。赵懿滢等^[32]采用 LIBS 技术结合特征波段提取和化学计量学方法鉴别不同程度的硫熏浙贝母,为硫熏中药材鉴别提供依据,有助于中药材质量检测与分级评定系统的建立。

2.4 LIBS 技术在中药重金属检测中的应用

中药中重金属已成为国内外关注的焦点问题,中药中重金属检测是中药质量控制的重要保障。传统的重金属检测方法,多需要采用消解的方法制备样品,样品制备复杂。LIBS 技术样品制备简单、对样品破坏性小的特点。李占锋等^[33-34]采用 LIBS 技术测定黄连、附片和茯苓中的铜元素含量,并定量测定黄连中铅的含量。结果表明,LIBS 技术结合内标法有效地提高了拟合精度,可用于中药中铜和铅元素污染的快速检测。张大成等^[35]采用 LIBS 技术检测 19 种不同品牌、不同种类胶囊中的铬元素,建立了快速检测药用胶囊中铬元素的测定方法。张颖等^[36]利用 LIBS 技术分析明胶中的重金属铬的含量,证明 LIBS 是一种检测中药中重金属元素的有效手段。张旭等^[37]利用 LIBS 技术测定了海带中铬元素含量,实现了 LIBS 实时快速无损的测量。在藏药的研究中,吴金泉等^[38]利用 LIBS 技术,对七十味珍珠丸中汞、铅、金等 10 种元素进行定性分析;刘晓娜等^[39-40]采用 LIBS 技术分别建立了佐太、4 种珍宝藏药(仁青芒觉、仁青常觉、二十五味珊瑚丸、二十五味珍珠)元素谱,在佐太中检出汞、砷、铅、金、

银等重金属元素;仁青常觉和仁青芒觉中检出重金属铜和汞元素;仁青常觉中检出银元素。伴随着激光技术不断发展,LIBS 技术将不断完善,并将成为中药中重金属检测、藏药及含矿物质中药检测的常规分析技术。

2.5 LIBS 在中药生产过程中的应用

LIBS 技术能够快速表征药品的质量属性,有利于制药行业的良性循环和药品的过程分析与控制。美国食品和药物管理局(FDA)倡导在制药行业中推广使用过程分析技术,增强了 LIBS 技术在制药领域快速检测和定量分析的应用兴趣^[41]。基于质量源于设计(QbD)理念,LIBS 技术与移动窗标准偏差法(MWSD)法、移动窗相对标准偏差法(MWRSD)法相结合快速评价整体混合过程,实现了安宫牛黄丸中雄黄、朱砂和珍珠粉 3 药味混合终点的判断^[42-43]。作为一种先进的过程分析技术,LIBS 技术将促进在线过程分析与控制的发展,加快中药制药智能化生产进程。

3 总结与展望

相比传统的元素分析技术,激光诱导击穿光谱技术具有样品制备简单、检测费用低、分析速度快、可同时检测多种元素尤其能够检测有机元素等优点,令 ICP-OES 或 ICP-MS 等传统分析技术望尘莫及。LIBS 技术可快速获取中药的多元素谱,在中药领域的元素分析、药材产地鉴别、中药材真伪和掺假鉴别、中药重金属检测中的应用及中药生产过程中的应用研究中展现了巨大的优势。作为一种绿色的多元素快速检测技术,LIBS 技术在中药领域,尤其在中药原位检测、中药道地性研究、矿物质药研究、中药质量分析与过程控制等方面具有很大潜力,也必将成为中药质量评价重要手段。LIBS 技术与化学计量学技术结合,可降低或消除 LIBS 光谱中干扰信息带来的分析误差,提高 LIBS 技术的可靠性与稳定性^[44]。LIBS 技术弥补 XRF 对轻元素测量上的不足,能够检测非金属轻元素(如 H, Li, Be, B, C, N)。虽然 LIBS 显示出诸多优势,但由于其在中药中的研究与应用正处于初始阶段,在检测灵敏度,消除或降低基质效应及便携检测等方面依然存在挑战。

随着激光及光谱技术的发展,及 LIBS 研究团队的在算法方法开发领域的探索,LIBS 技术走向小型化、

表2 LIBS 技术在中药中的应用

应用分类	样品	检测元素	参考文献
成分分析	艾纳香	C, Ca, Mg, Na, K, N, H, O, Sr, Ba, Li, etc	[9]
	天麻	C, P, Si, Mn, Mg, Fe, Al, Ca, Ti, Cu	[15]
	炒泽泻	C, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, Mn, Fe, etc	[17]
	丹参	Ca, Mg	[18]
	蜂蜜	Ca, Mg, Na	[20]
	红枣	Ca, Fe, Na	[21]
	灯芯草	C, Mg, Ca, Al, Na, K, Ba, Li, N, H, etc	[22]
	浙贝母	K, Ca, Fe, Mg, etc	[32]
	黄连、附片和茯苓	Cu, Pb	[33]
	七十味珍珠丸	Mg, Ca, Na, Fe, Hg, etc	[38]
	艾草香、沉香	Mn, Ca, Fe, Cu	[22]
	佐太	Ca, Na, K, Ag, Fe, Au, S, Pb, Zn, Hg, As, etc	[39]
	藏药	Ca, Na, K, Mg, Ag, Cu, Hg, Li, Ba, Sr, Fe, etc	[40]
	黄连	Pb	[34]
	胶囊	Cr	[35]
	明胶	Cr	[36]
判别分析	树脂类药材	C, Mg, Fe, Ca, Na, Ba, Li, N, H, O, etc	[31]
	艾纳香	Mg, Si, Ca, Al,	[9]
生产过程	安宫牛黄丸	C, N, As, Hg	[42]
	安宫牛黄丸	C, Ca, H, N, As, Hg, etc	[43]

高性能、高可靠性。目前,便携式LIBS设备已经研制成功,系统的性能逐渐提升。作为在线分析领域不可

替代的有力手段,LIBS技术在具中药研究及中药制药领域具有更广泛的应用前景。

参考文献

- 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.
 - 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.
 - Singh V K, Rai A K. Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a review. *Laser Med Sci*, 2011, 26(5): 673-687.
 - Bauer A J, Buckley S G. Novel Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl spectrosc*, 2017, 71(4): 553-566.
 - Wang Z Z, Deguchi Y, Zhang Z Z, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy in Asia. *Front Phys*, 2016, 11(6): 114213.
 - Winefordner J D, Gornushkin I B, Correll T, et al. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *J Anal Atom Spectrom*, 2004, 19: 1061-1083.
 - Herrera K K. From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: an experimental assessment of existing algorithms and theoretical modeling approaches. USA: University of Florida, 2008.
 - 王芮雯. 激光诱导击穿光谱技术的初步研究. 西安: 西南科技大学 博士论文, 2016.
 - Liu X N, Qiao Z, Wu Z S, et al. Rapid elemental analysis and provenance study of Blumea balsamifera DC using laser-induced breakdown spectroscopy. *Sensors*, 2015, 15(1), 642-655.
 - 史先肖, 郑乘云, 房秋雨, 等. X射线荧光光谱技术在食品、生物医药和化妆品领域的应用进展. *分析仪器*, 2019(1): 6-11.
 - 秦俊法. 中国的中药微量元素研究 V. 微量元素: 中药质量控制不可或缺的特征参数. *广东微量元素科学*, 2011, 18(3): 1-20.
 - 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.
 - 秦俊法. 中国的中药微量元素研究 II. 微量元素 中药有效药成分的核心组分. *广东微量元素科学*, 2011, 12(17): 1-12.
 - 秦俊法. 中国的中药微量元素研究 IV. 微量元素: 汇通传统中药理
- 6 [Modernization of Traditional Chinese Medicine and Materia Materia-World Science and Technology]

- 论与现代科学理论的桥梁. 广东微量元素科学, 2011, 18(2): 1-13.
- 15 温冠宏. 基于激光诱导击穿光谱技术的中药材天麻成分定性分析. 科海故事博览·科技探索, 2013(5): 352.
 - 16 温冠宏. 基于 LIBS 技术的元素含量分析研究. 兰州: 西北师范大学硕士论文, 2013.
 - 17 董晨钟, 杨峰, 苏茂根. 中药材微量元素成分的 LIBS 检测. 西北师范大学学报(自然科学版), 2015, 51(1): 44-52.
 - 18 刘涛, 李青苗, 梁悦, 等. 激光诱导击穿光谱法测定丹参中钙、镁离子含量. 成都大学学报(自然科学版), 2016, 35(01): 9-12.
 - 19 Daniel F. Andrade, Edenir Rodrigues Pereira-Filho, Pawel Konieczynski. *Comparison of ICP OES and LIBS Analysis of Medicinal Herbs Rich in Flavonoids from Eastern Europe. J Brazil Chem Soc*, 2017, 28 (5): 838-847.
 - 20 Kuan Wei Se, Sib Krishna Ghoshal, Roswanira Abdul Waha. Laser-induced breakdown spectroscopy unified partial least squares regression: An easy and speedy strategy for predicting Ca, Mg and Na content in honey. *Meas*, 2019, 136: 1-10.
 - 21 郭锐, 王歆玥. 基于激光诱导击穿光谱法测定红枣果实中的矿质元素含量. 山西农业大学学报(自然科学版), 2013, 33(6): 498-501.
 - 22 尹文怡, 刘玉柱, 邱学军, 等. 激光诱导击穿光谱对四种香的快速检测. 光谱学与光谱分析, 2018, (38)9:2957-2961.
 - 23 Liu XN, Huang JM, Wu ZS, *et al.* Microanalysis of multi-element in *Juncus effusus* L. by LIBS Technique. *Plasma Sci Technol*, 2015, 17 (11), 904-908.
 - 24 王永炎, 张文生. 中药材道地性研究状况与趋势. 湖北民族学院学报(医学版), 2006, 23(4): 1-4.
 - 25 朱艳, 崔秀明, 施莉屏. 中药材道地性的研究进展. 现代中药研究与实践, 2006, 20 (1): 58-61.
 - 26 余德顺, 杨军, 田弋夫, 等. 中药道地性相关因素研究进展与生物地球化学. 时珍国医国药杂志, 2010, 21(2): 472-474.
 - 27 郭兰萍, 王升, 张霁, 等. 生态因子对黄芩次生代谢产物及无机元素的影响及黄芩道地性分析. 中国科学(生命科学), 2014, 44(1): 66-74.
 - 28 刘晓娜. 中药质量的微区分析. 北京: 北京中医药大学硕士论文, 2016.
 - 29 Wang JM, Liao XY, Zheng PC, *et al.* Classification of Chinese Herbal Medicine by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Principal Component Analysis and Artificial Neural Network. *Anal Letters*, 2018, 51(4): 575-586.
 - 30 Trevizan LC, Santos Jr. D, Samad RE, *et al.* Evaluation of Laser induced breakdown spectroscopy for the determination of macronutrients in plant materials. *Spectrochimica Acta. Part B*, 2008, 63(10): 1151-1158.
 - 31 刘晓娜, 张乔, 史新元, 等. 基于 LIBS 技术的树脂类药材快速元素分析及判别方法研究. 中华中医药杂志, 2015, 30(5): 1610-1614.
 - 32 赵懿滢, 朱素素, 何娟, 等. 激光诱导击穿光谱鉴别硫熏浙贝母. 光谱学与光谱分析, 2018, 31(11): 3558-3562.
 - 33 李占锋, 王芮雯, 等. 黄连、附片和茯苓内铜元素激光诱导击穿光谱分析. 发光学报, 2016, 37(01): 100-105.
 - 34 李占锋, 王芮雯, 邓璇, 等. 黄连中 Pb 的激光诱导击穿光谱测量分析. 发光学报, 2016, 37(1): 100-105.
 - 35 张大成, 马新文, 赵冬梅, 等. 药用胶囊中铬元素 LIBS 快速检测. 药物分析杂志, 2013, 33(12): 2070-2073.
 - 36 张颖, 张大成, 马新文, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术定量分析食用明胶中的铬元素. 物理学报, 2014, 63(14): 231-235.
 - 37 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. 江西农业大学学报, 2012, 34(1): 187-190.
 - 38 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): 1672-4321.
 - 39 刘晓娜, 史新元, 贾帅芸, 等. 基于 LIBS 技术的藏药“佐太”快速元素分析研究. 世界科学技术—中医药现代化, 2014, 16(12): 2582-2585.
 - 40 刘晓娜, 史新元, 贾帅芸, 等. 基于 LIBS 技术对 4 种珍宝藏药快速多元素分析. 中国中药杂志, 2015, 40(11): 2239-2243.
 - 41 Madamba MC, Mullett WM, Debnath S, *et al.* Characterization of tablet film coatings using a Laser-Induced Breakdown Spectroscopic Technique. *AAPS PharmSci Tech*. 2007, 1.8 (4): E1-E7.
 - 42 刘晓娜, 郑秋生, 车晓青, 等. 基于 QbD 理念的安宫牛黄丸整体混合终点评价方法研究. 中国中药杂志, 2017, 43(6): 1084-1088.
 - 43 Liu XN, Ma Q, Liu SS, *et al.* Monitoring As and Hg variation in An-Gong-Niu-Huang Wan (AGNH) intermediates in a pilot scale blending process using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 151, 1547-1552.
 - 44 Zhang TL, Tang HS, Li H. Chemometrics in laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Chemometrics*, 2018, 32(11): e2983.
 - 45 Xu T, Liu J, Shi Q, *et al.* Multi-elemental surface mapping and analysis of carbonaceous shale by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim acta B*, 2016, 115: 31-39.
 - 46 Fu YT, Hou ZY, Li TQ, *et al.* Investigation of intrinsic origins of the signal uncertainty for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim acta B*, 2019, 155: 67.
 - 50 Dietz T, Klose J, Kohns P, *et al.* Quantitative determination of chlorides by molecular laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim acta B*, 2019, 152: 59-67.
 - 51 Thomas A. Teklemariam, Jason Gotera. Application of laser induced breakdown spectroscopy in food container glass discrimination. *Spectrochim acta B*, 2019, 155: 34-43.

**Application and Development of Laser-induced Breakdown Spectroscopy
in fast Evaluation for Traditional Chinese Medicine**

Liu Xiaona¹, Wang Xibo², Che Xiaoqing³, Wu Zhisheng⁴, Li Defang¹, Zheng Qiusheng¹

(1. School of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine, Binzhou Medical University, Yantai, 264003, China; 2. Penglai Municipal Bureau of Ocean Development and Fishery, Penglai 265600, China; 3. Shandong Runzhong Pharmaceutical Co., Ltd., Yantai, 264003, China; 4. School of Chinese Materia Media, Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing, 100102, China)

Abstract: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a fast qualitative and quantitative multi-element analytical technology, which uses a high power laser pulse to ablate a target and generate laser induced plasma. The emission line emitted from the plasma is used as a spectral characteristic for identifying the presence of characteristic elements in a sample. The spectroscopy provides information on elemental compositions, regardless its state of matter (solid, liquid, gas and aerosol). As a green elemental microanalysis, LIBS has merits of minimal sample preparation, no or little sample damage, in situ and even remote detection. Thus, it has been applied in several domains and confirmed its high utility in fast qualitative and quantitative analysis of diverse elements. With the gradual development of relevant scientific theories, it has become a promising analytical detection tool in traditional Chinese medicine (TCM). The article resumed the LIBS basic theory and reviewed the application and development of LIBS in element analysis, provenance discrimination, authenticity and adulteration, heavy metal detection and production process control of TCM. LIBS, a promising multi-element analytical technology, can become an important means of quality evaluation of TCM.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), traditional Chinese medicine evaluation, multi-element analysis

(责任编辑: 闫 群, 责任译审: 钱灵姝)