

# 激光诱导击穿光谱分析 新鲜桔叶重金属元素铬

彭秋梅, 姚明印, 刘木华\*, 雷泽剑, 徐媛, 陈添兵

(江西农业大学 生物光电及应用重点实验室 江西 南昌 330045)

**摘要:** 为使激光诱导击穿光谱技术(LIBS)能实际应用于环境污染相关的领域,选择新鲜桔叶片样品作初步实验研究。该实验用纳秒级 Nd:YAG 激光器(波长:1 064 nm)为光源,在实验室自然大气环境下诱导新鲜桔叶片产生等离子体,研究了延时时间和激光能量对新鲜桔叶片中铬元素激光诱导击穿光谱特性的影响。综合评价其信背比和信号强度得到了相应的最佳检测条件:最佳延时 1.6  $\mu\text{s}$ ,最佳激光能量 120 mJ。建立了 Cr 元素的定标曲线,并且定量分析了在最佳实验条件下样品中铬元素浓度。结果表明 Cr 元素浓度在 50 ~ 800  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内,Cr 元素含量和光谱相对强度之间有较好的线性关系。实验也表明 LIBS 技术是一种快速检测新鲜植物叶片中重金属元素含量的有效工具。

**关键词:** 激光诱导击穿光谱;新鲜桔叶;铬元素含量;最佳检测条件;定量快速检测

中图分类号:TN249;S666.161 文献标志码:A 文章编号:1000-2286(2012)02-0397-06

## Analysis of Metal Element Cr in Fresh Orange Leaf Using Laser-induced Breakdown Spectroscopy

PENG Qiu-mei, YAO Ming-yin, LIU Mu-hua\*,  
LEI Ze-jian, XU Yuan, CHEN Tian-bin

(Optics-Electrics Application of Biomaterials Lab, JAU, Nanchang 330045, China)

**Abstract:** To effectively employ LIBS technique in the field related to environmental pollution, primary experiments have been done in fresh orange leaf samples. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a burgeoning element analysis method. In the experiment, plasma in fresh orange leaf was induced using nano-second Nd:YAG (wavelength: 1 064 nm) laser as the excitation source in the atmospheric environment of the laboratory. The influence of the delay time and laser energy on spectral characteristics of element Cr in fresh plants was studied. Through evaluation of the signal-to-background ratio and Cr line intensity, the best delay time 1.6  $\mu\text{s}$  and the best laser energy 120 mJ were found. The calibration curve of element Cr was measured by studying the features of LIBS of element Cr in fresh plant under optimal conditions. The experimental results indicate that there is a good linear correlation between the element content 50 ~ 800  $\mu\text{g}/\text{mL}$  and the relative intensity of spectral line. The experiment also shows that LIBS technology is a kind of fast effective means to detect metal elements in fresh plants.

**Key words:** LIBS; fresh orange leaf; Cr concentration; best detection conditions; quantitative rapid detection

收稿日期:2011-12-02 修回日期:2012-01-01

基金项目:国家自然科学基金项目(30972052)和新世纪优秀人才支持计划项目(090168)

作者简介:彭秋梅(1986-),女,硕士生,主要从事农产品无损检测研究,E-mail:qiumeipeng\_0717@163.com;\* 通讯作者:刘木华,教授,博士,E-mail:suikelmh@sohu.com。

铬(Cr)是人和动植物所必需的一种微量元素,具有调节人体内糖和胆固醇的代谢作用,并且对植物生长有刺激作用,可提高其收获量。同时Cr又是污染性金属元素,它具有的累积性和生物链浓缩性,能够使散布在大气、水体和土壤中的Cr以离子状态随水循环、被动植物吸收向生物体转移,并积存在生物体,对环境、动植物及人体健康产生极大危害。Cr污染主要来源于劣质化妆品原料、皮革制剂、金属部件镀铬部分、工业颜料以及鞣革、橡胶和陶瓷原料等。近年来,关于Cr污染事件屡见不鲜,并列入了中国水环境优化污染物黑名单<sup>[1]</sup>。因此实现对生物体内Cr元素的快速、无损检测和监测具有深远意义。

对于Cr元素的检测,目前主要运用的方法是:电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、火焰式原子吸收光谱法(FLAA)、分光光度计比色法、石墨炉式原子吸收光谱法(GFAA)等<sup>[2-5]</sup>。这些传统方法能够得到较理想的结果,但是都需要长时间、复杂的前处理过程,样品也不能重复使用。因此急需一种快速、无损、实时检测Cr元素的方法。近些年来随着激光技术和光谱技术的发展而兴起的激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术是一种有价值、有前景的金属元素检测技术,其基本原理是利用高能激光光源聚焦到待测样品表面,使样品表面烧蚀产生高温、高密度激光等离子体,等离子体中包含的原子、离子、一些分子会发射其特征波长的光谱,这些光谱的波长与特定的元素一一对应,而且光谱信号强度与对应元素的含量具有一定的量化关系<sup>[6]</sup>。与传统的光谱分析技术相比,LIBS技术具有无需复杂的样品前处理,操作简单快捷,可测定各个领域中的固态、液态或气态样品,并可实现恶劣环境下的远程监控和原位、在线、实时、多元素同时检测等特点。因此,LIBS技术已经被广泛应用于痕量元素检测<sup>[7]</sup>、远程环境检测<sup>[8-9]</sup>、细胞鉴别<sup>[10]</sup>等领域。

目前,国内外对于LIBS技术应用于植物样品中营养元素的检测研究工作开展广泛。Samek等<sup>[11]</sup>应用飞秒LIBS装置分析了玉米叶肉和叶脉中Fe元素的相对含量分布,得出叶脉中Fe元素的含量高于叶肉中的结论。Ma Shuang<sup>[12]</sup>等人应用飞秒LIBS技术分析了在相同实验条件下4个不同地点的白杨树树叶中元素含量;实验样品摘来后用蒸馏水洗净、干燥,在选择表面平整的叶子做实验;再结合自由定标法分析对比了4个地方的元素Ca、Fe、N和P的含量,结果表明长春市铸造厂地方的杨树树叶中的Ca和Fe的含量最高。Nunes等<sup>[13]</sup>应用LIBS方法检测了经低温、干燥、研磨后的甘蔗叶中的大量和微量元素,结果说明LIBS的大部分结果与电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)没有很大区别。国内张大成等<sup>[14-15]</sup>将LIBS技术应用于食品安全相关领域,该小组分别比较了真空冻干的草莓、猕猴桃和苹果3种水果中,以及真空冻干的百合和土豆中Ca、Na、K、Fe、Al、Mg 6种金属元素的相对含量。这些工作充分证明了LIBS技术在植物体元素检测方面的可行性。但是,对于新鲜植物叶片样品中重金属元素的LIBS直接检测分析还没有相关文献报道。因为新鲜叶片较脆,很容易被激光束打穿,并且基体效应和自吸收效应也对结果有很大影响。

本文采用纳秒级LIBS检测系统对重金属Cr污染的新鲜桔叶样品进行LIBS实验测量和分析研究,鉴别并对比分析了Cr元素的特征谱线,得到了实验条件的最优化延时和激光能量条件,并定量分析了Cr元素,建立了Cr的浸泡浓度和其LIBS相对强度的定标曲线。

## 1 实验方法

本实验的LIBS装置系统如图1所示,主要包括激光器(北京Beamtech公司Nimma-200型)、八通道光纤光谱仪(法国AvaSpec-2048FT-8RM)、DG535数字延时发生器、反射镜、聚焦透镜、样品池、光纤、计算机和旋转平台等。采用的激光器是调Q三波长(1064, 532, 355 nm)脉冲Nd:YAG激光器,工作波长是1064 nm,脉宽为8 ns,工作频率2 Hz。激光光束经45°反射镜后透过焦距为100 mm的平凸透镜聚焦于样品表面。样品放置在2000脉冲/s的旋转平台上,以改变样品表面的作用点,降低样品成分不均匀所造成的误差并避免了局部烧蚀严重的影响,保证测量的均匀性。调整聚焦透镜到样品间的距离为100 mm(透镜焦距),以确保连续抽样点间高信噪比、最低测量偏差。激光与样品作用后产生等离子体,其发射光谱信号经45°穿孔反射镜改变光路由一个焦距为100 mm平凸透镜耦合到光纤输入端,再由光纤传输到八通道光纤光谱仪。光谱仪内部集成了2048像素的CCD探测器,各通道的探测波长范围分别是200~317, 315~417, 415~499, 497~565, 563~673, 671~750, 748~931, 929~1050 nm,其

对应的分辨率分别为 0.09  $\mu$ . 07 , 0.06  $\mu$ . 08  $\mu$ . 08  $\mu$ . 12  $\mu$ . 13 , 0.11 nm。光谱仪输出信号再由数据线传输至计算机中记录存储, 并利用专用软件来进行分析处理获得的光谱信号。采用外触发工作模式由 DG535 数字脉冲延时器控制激光器触发和光谱信号采集间的同步延时时间。

实验所用的新鲜桔叶来自江西农业大学生态园, 用超纯水洗去表面的杂质, 再浸泡在 100  $\mu$ g/mL 重铬酸钾 ( $K_2Cr_2O_7$ ) 溶液中 35 h, 取出后用超纯水洗去样品表面溶液, 经自然风干后, 用双面胶铺平粘在铝板子上以减小样品表面不平整造成的偏差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱测量

实验记录了被污染的桔叶片在 200 ~ 1 050 nm 波长范围内的激光等离子体发射光谱, 通过分析软件并参照 NIST<sup>[16]</sup> 原子光谱数据库和文献 [17] 的记录鉴别了样品的 LIBS 谱线。重金属 Cr 元素的谱线比较丰富, 其中灵敏度较高、谱线发射强度较大的 3 根谱线分别是 425.435, 427.480, 428.972 nm (图 2)。可以看出, 铬元素的 Cr I 425.435 nm 原子发射特征谱线受基体效应的影响比较小; Cr I 427.480 nm 处的特征谱线的强度比较小, 而且受到 Fe 元素的影响; Cr I 428.972 nm 处的特征谱线强度比较大, 但受到 Ca 元素的干扰, 因此选择无光谱干扰的 425.435 nm 线作为 LIBS 分析谱线。

### 2.2 实验条件的优化

因为新鲜叶片比较脆, 很容易被激光束打穿, 并且基体效应和自吸收效应也对结果有很大影响, 所以对实验条件的优化是 LIBS 技术检测新鲜叶片的重要研究内容。LIBS 光谱信号质量受激光特性、延迟时间和实验部件等因素的影响。一个现有的实验装置, 激光的波长和脉宽是固定的, 激光的输出能量和延迟时间是可调的。改变激光输出能量, 可以改变聚焦到样品中烧蚀点的激发功率密度。通过数字延时器可以控制脉冲激发等离子体和开始获取信号

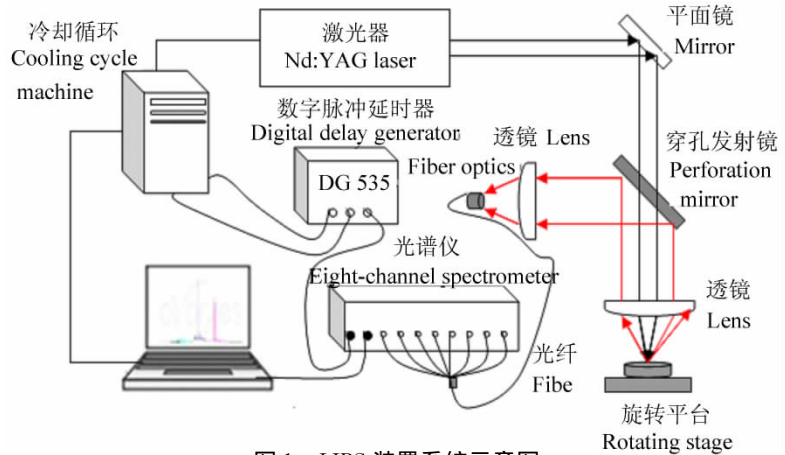


图 1 LIBS 装置系统示意图  
Fig. 1 Experimental LIBS setup

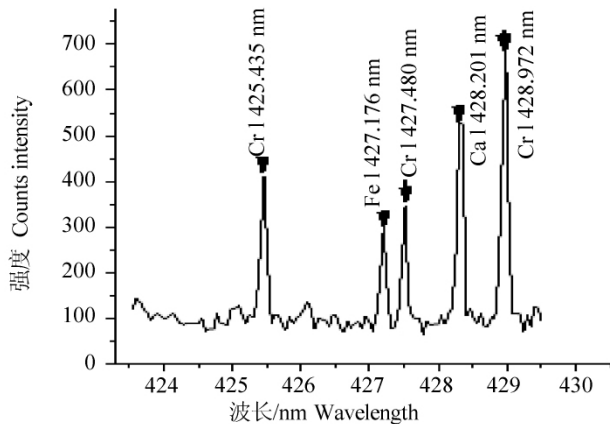


图 2 新鲜桔叶片在 423.5 ~ 429.5 nm 波段内的 LIBS  
Fig. 2 LIBS of fresh orange leaf in wavelength rang 423.5 ~ 429.5 nm

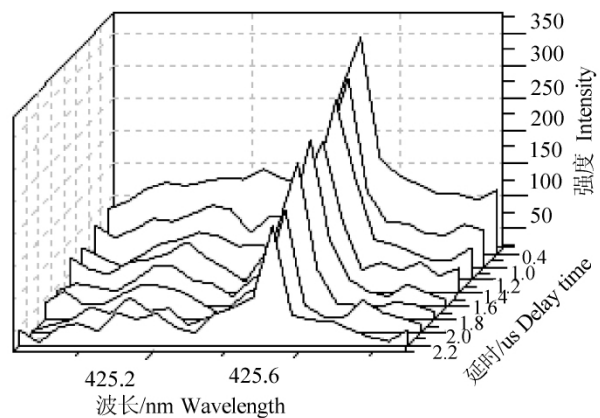


图 3 Cr I 425.435 nm 的特征谱线的时间演变  
Fig. 3 Cr I 425.435 nm line intensity at different delay time

装置, 激光的波长和脉宽是固定的, 激光的输出能量和延迟时间是可调的。改变激光输出能量, 可以改变聚焦到样品中烧蚀点的激发功率密度。通过数字延时器可以控制脉冲激发等离子体和开始获取信号

的时间间隔来改变背景辐射。在本实验中,选取和调整各种参数使得光谱仪的接入光纤得到最佳耦合效果后,改变激光输出能量和延时时间参数,分析其对 LIBS 信号的影响效果。综合评价信背比和信号强度,得到了相应的最佳检测条件。

2.2.1 延时时间的影响 实验采用同一激光能量为 120 mJ,脉冲累加 20 次,以每 5 幅光谱的平均值为数据分析。图 3 显示了 Cr I 425.435 nm 特征谱线在延时时间 400 ~ 2 200 ns 内强度值的变化规律。

由图 3 可看出,铬元素在延迟时间为 0.4  $\mu\text{s}$  时强度值最大,但背景信号也最大。随着延迟时间的增加,背景信号逐渐减弱。根据图 4 中 LIBS 信背比  $R_{\text{SB}}$ 、Cr 谱线强度和延迟时间的关系可以得出:随着延时时间的增加,信背比  $R_{\text{SB}}$  呈现增加趋势,到 1.8  $\mu\text{s}$  时达到最大,之后又变小;而随着延时时间的增加,Cr 谱线强度基本上减小趋势,但是 1.0, 1.2, 1.6  $\mu\text{s}$  的谱线强度变化不大。综合考虑信背比  $R_{\text{SB}}$  和 Cr 的谱线强度,选择最佳延时为 1.6  $\mu\text{s}$ 。

2.2.2 激光能量的影响 实验延时时间为 1.6  $\mu\text{s}$ ,脉冲累加 20 次,以每 5 幅光谱的平均值为数据分析。图 5 显示了 425.435 nm 处 Cr 特征谱线在激光输出能量 60 ~ 160 mJ 变化时信背比  $R_{\text{SB}}$  和 Cr 谱线强度的变化。图中表明随着激光能量增加,Cr 谱线强度也相应的增大。而信背比  $R_{\text{SB}}$  呈现先减小后增大再减小的变化。在较低能量情况下,信背比  $R_{\text{SB}}$  迅速下降,到 100 mJ 后不断增大,到 120 mJ 达到最大。当激光能量超过 120 mJ 时,信背比  $R_{\text{SB}}$  又逐渐减小。因为随着激光能量的增加,等离子体的温度升高,当温度升高到一定程度时,自吸收效应就开始逐渐变强,背景信号变强,使得信背比  $R_{\text{SB}}$  减小。因此实验最佳激光能量为 120 mJ。

2.3 重金属元素 Cr 的定标曲线

实验样品摘采生长状况、叶片大小相似的桔叶,配制浓度系列为 50 ~ 800  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液 6 个浓度,样品在溶液中浸泡了 28 h。为了减小激光脉冲能量的起伏性、样品的不均匀性、样品特性等引起的 LIBS 测量的不稳定性,选择 Cr(425.435 nm) 所在通道(200 ~ 317 nm) 的全部 LIBS 谱线的平均值为内参考,计算 Cr I 425.435 nm 特征谱线强度与通道(200 ~ 317 nm) 的全部 LIBS 谱线的的平均强度

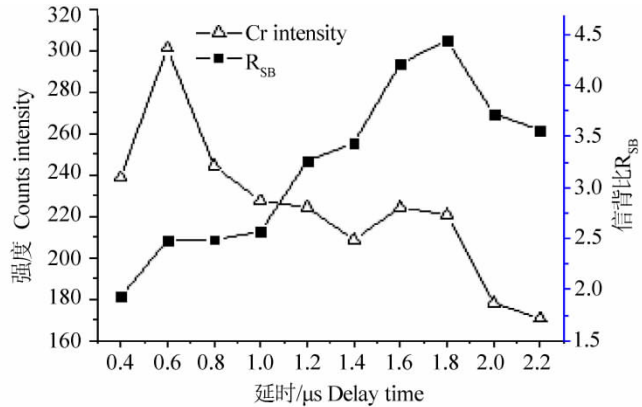


图 4 Cr 谱线强度、LIBS 信背比  $R_{\text{SB}}$  和延迟时间的关系曲线

Fig. 4 Cr line intensity and the  $R_{\text{SB}}$  value vs the delay time

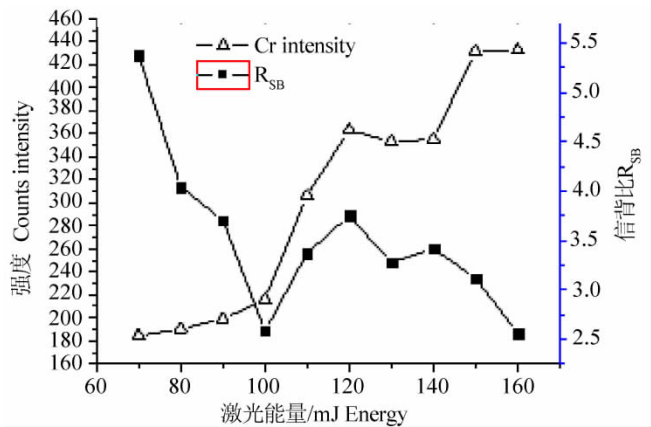


图 5 LIBS 信背比  $R_{\text{SB}}$ 、Cr 谱线强度和激光能量的关系曲线

Fig. 5 Cr line intensity and the  $R_{\text{SB}}$  value vs the laser pulse energy

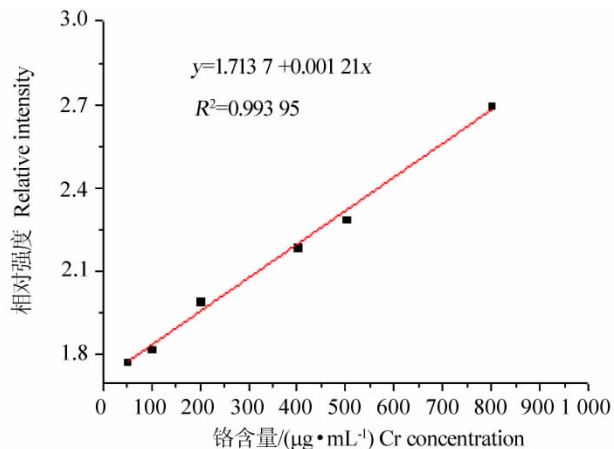


图 6 Cr(425.435 nm) 特征谱线的定标曲线

Fig. 6 Calibration curve for Cr 425.435 nm spectral line

比,用这个相对强度来定标。根据实验数据,以横坐标为铬元素浓度,纵坐标为铬的相对强度,建立了如图 6 所示的特征谱线 425.435 nm 处的 Cr 元素定量分析的定标曲线,线性相关度为 0.994。由图 6 得出样品中的 Cr 元素的相对强度随着 Cr 元素的浸泡浓度增加而增大。实验条件为延时时间 1.6  $\mu\text{s}$ ,激光能量 120 mJ,累加 20 个激光脉冲,每 5 幅图的平均值为实验数据。表 1 给出了样品中铬元素(Cr 425.435 nm)谱线强度和测量的相对标准偏差。除了浓度为 500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)为 13.962%、800  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时 RSD 为 12.100% 外,其他浓度的 RSD 都小于 10%,稳定性比较好。分析对比这些样品发现,造成 500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 800  $\mu\text{g}/\text{mL}$  实验结果的 RSD 较大的影响因素可能是重铬酸钾溶液的浓度比较大,造成了样品中其他元素含量的较大变化而引起的基体效应、自吸收影响加强;再者可能是激光脉冲的起伏性引起元素信号强度的改变,造成 RSD 较大。

表 1 Cr 元素谱线相对强度和测量的相对标准偏差

Tab. 1 Relative intensity of Cr element and the relative standard deviation

重铬酸钾浓度/( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) Cr Concentration	50	100	200	400	500	800
Cr 相对强度 Relative Intensity	1.776	1.820	1.992	2.189	2.288	2.698
相对标准偏差/% RSD	9.834	8.179	3.908	8.905	13.962	12.100

### 3 结 论

本文应用 LIBS 技术对桔子新鲜叶片中的 Cr 元素进行了实验研究,鉴别并对比分析了 Cr 元素谱线中灵敏度较高、谱线发射强度较大 3 条特征谱线,确定了:(1)选择 425.435 nm 处的 Cr 元素特征谱线作为分析线最合适;研究了延时时间和激光输出能量对 Cr 425.435 nm 特征谱线 LIBS 信号强度的影响。随着延时时间的增加,信背比  $R_{\text{SB}}$  呈现倒 U 型趋势,到 1.8  $\mu\text{s}$  时  $R_{\text{SB}}$  最大,而 Cr 谱线强度基本上减小趋势,但是 1.0, 1.2, 1.6  $\mu\text{s}$  的谱线强度变化不大;随着激光能量增加,Cr 谱线强度也呈现增大趋势,而信背比  $R_{\text{SB}}$  呈现先减小后增大再减小的变化。综合以上实验结果得到实验了最佳条件。(2)而且在最佳实验条件:延迟时间为 1.6  $\mu\text{s}$ ,最佳激光能量为 120 mJ 下,用 Cr 425.435 nm 特征谱线强度与通道(200~317 nm)的全部 LIBS 谱线的平均强度比建立了桔子叶片中 Cr 元素的定量分析的定标曲线,根据谱线相对强度和浓度的关系建立的定标曲线的线性相关度为 0.994。

应用激光诱导击穿光谱技术结合统计学方法分析新鲜植物体中重金属元素,是一项比较有应用前景的方法。但是检测限高、重复性差和精度性低是制约 LIBS 分析新鲜植物体中所含元素信息的重要因素,需要更深入的研究。因此,下一阶段的工作将进一步优化实验条件以提高重复性,结合 ICP-AES 技术选择更好的数据处理方法以提高检测限和精度,最终实现 LIBS 技术对新鲜植物中重金属元素 Cr 的实时、定量检测。

#### 参考文献:

- [1]徐衍忠,秦绪娜,刘祥红,等. 铬污染及其生态效应[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(S1): 8-10.
- [2]徐红波,孙挺,姜效军. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定废水中锌、铬、铅、镉、铜和砷[J]. 冶金分析, 2008, 28(11): 43-45.
- [3]莫曦明,彭寨玉,徐淑媛,等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定饮用水中六价铬[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(8): 1784-1785.
- [4]丁保宏,黄中东,田桂芝. 悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定茶叶中的微量铬[J]. 辽宁化工, 2004, 33(4): 243-245.
- [5]徐小艳,孙远明,苏文焯,等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法连续测定水果和蔬菜中铅铬镉[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 206-208.
- [6]马艺闻,杜振辉,孟繁丽,等. 激光诱导击穿光谱技术应用动态[J]. 分析仪器, 2010(3): 9-10.
- [7]Zhang D C, Ma X W, Wen W Q, et al. Influence of laser wavelength on laser-induced breakdown spectroscopy applied to

- semi-quantitative analysis of trace-elements in a plant sample[J]. Chinese Physics Letters 2010 27(6):063202.
- [8] Ryan B Anderson, Richard V Morris, Samuel M Clegg, et al. The influence of multivariate analysis methods and target grain size on the accuracy of remote quantitative chemical analysis of rocks using laser induced breakdown spectroscopy [J]. Icarus, 2011, 215: 608-627.
- [9] M Darby Dyar, Jonathan M Tucker, Seth Humphries et al. Strategies for mars remote laser-induced breakdown spectroscopy analysis of sulfur in geological samples [J]. Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy, 2011, 66(1): 39-56.
- [10] Dawn E Lewis, Jorge Martinez, Charlemagne A Akpovo et al. Discrimination of bacteria from Jamaican bauxite soils using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 401(7): 2225-2236.
- [11] Samek O, Lambert J, Hergenroder R et al. Femtosecond laser spectrochemical analysis of plant samples [J]. Laser Phys Lett, 2006, 3(1): 21-25.
- [12] Ma S, Gao X, Guo K M, et al. Analysis of the element content in poplar tree leaves by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy 2011, 54(11): 1953-1957.
- [13] Nunes L C, Braga J W B, Trevizan L C, et al. Optimization and validation of a LIBS method for the determination of macro and micronutrients in sugar cane leaves [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25: 1453-1460.
- [14] 张大成, 马新文, 朱小龙, 等. 激光诱导击穿光谱应用于三种水果样品微量元素的分析 [J]. 物理学报, 2008, 57(10): 6348-6353.
- [15] 张大成, 马新文, 朱小龙, 等. 用激光诱导击穿光谱技术比较百合和土豆中的微量元素 [J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(5): 1189-1192.
- [16] [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html).
- [17] 鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤重金属铬元素的激光诱导击穿光谱定量分析研究 [J]. 物理学报, 2011, 60(4): 395-399.

(上接第391页)

#### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典 [S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 160.
- [2] Yi H H, Rang W Q, Deng P Y, et al. Protective effects of rutaecarpine in cardiac anaphylactic injury is mediated by CGRP [J]. Planta Med, 2004, 70(12): 1135-1139.
- [3] Woo H G, Lee C H, Noh M S, et al. Rutaecarpin, a quinazolinocarboline alkaloid, inhibits prostaglandin production in RAW 264.7 macrophages [J]. Planta Med, 2001, 67(6): 505-509.
- [4] Iwata H, Tezuka Y, Kadota S, et al. Mechanism-based inactivation of human liver microsomal CYP3A by rutaecarpine and limonin from evodia fruit extract [J]. Drug Metab Pharmacokinet, 2005, 20(1): 34-45.
- [5] 龚慕辛, 宋亚芳, 王智民, 等. 吴茱萸化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(6): 792-794.
- [6] 崔小兵, 许金国, 郁红礼, 等. 加拿大一枝黄花不同采收期总黄酮及芦丁含量测定 [J]. 时珍国医国药, 2011, 22(1): 177-178.
- [7] 任飞, 王羽梅, 孙鸣燕. 不同采收期辣木多糖及可溶性糖含量变化的研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(9): 2204-2205.
- [8] 董琦, 马世震, 胡凤祖. HPLC法测定不同采收期栽培藏木香中内酯类成分 [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1186-1187.
- [9] 甄攀, 杨凤珍. 吴茱萸总生物碱提取条件的考察 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(8): 504-505.
- [10] 魏宁, 刘庆元. 正交试验法优化吴茱萸水提工艺 [J]. 中国中医药信息杂志, 2004, 11(6): 510-511.
- [11] 徐春龙, 林书玉. 超声提取中草药成分研究进展 [J]. 药物分析杂志, 2007, 27(6): 933-937.
- [12] 王奇志, 梁敬钰. 吴茱萸属植物化学成分和生理活性的研究近况 [J]. 中草药, 2004, 35(8): 7-10.
- [13] Zhao Yang, Li Zhang wan, Zhou Xin, et al. Quality evaluation of *Evodia rutaecarpa* (Juss.) Benth by high performance liquid chromatography with photodiode-array detection [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2008, 48: 1230-1236.
- [14] 曾建红, 彭正松. 不同采收期半夏生物碱含量的变化规律 [J]. 中南林学院学报, 2004, 24(4): 109-112.
- [15] 王艳红, 吴晓民, 郝友兰. 不同产地和采收期的平贝母总生物碱含量 [J]. 中药材, 2006, 29(1): 8-10.