

## 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱测定植物样品中的元素

汪奇, 张文, 王立云, 刘勇胜, 胡圣虹, 胡兆初\*

中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

**摘要** 采用 193 nm 准分子激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)对标准植物粉末样品(GBW07602-GBW07603 灌木枝叶、GBW07604 杨树叶、GBW07605 茶叶、GBW08514 烟草)中 13 种元素(Li, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ba)进行定量测试。向植物粉末样品中添加已知浓度 In 标准溶液作为内标,经再次细磨后压饼,使用 NIST SRM 610 玻璃标样为外标对植物样品进行定量测试。并考察了样品颗粒粒度、激光剥蚀坑的形貌特征和压饼样品中的元素均一性对测试的影响。实验结果表明:在 193 nm 波长激光剥蚀条件下,以 NIST SRM 610 玻璃标样为外标物质对植物标准参考物固体粉末样品进行压饼测试,其分析结果与标准推荐值有较好的一致性。

**关键词** 激光剥蚀;电感耦合等离子体质谱;植物样品;粉末压饼;元素测定

**中图分类号:** O657.6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3379-05

### 引言

植物中的各种元素都对植物的生长发育起着至关重要的作用。知道了植物中各种元素的含量就能对可能存在的元素缺乏症做出及时的反应,对农业生产有着指导作用。在食品健康方面,植物元素含量也有着严格的定义和限制。因此寻找出一种能快速而准确测定植物样品元素的分析技术显得尤为重要。

在生物样品无机元素测试方面,目前已有多种技术方法的开发和应用<sup>[1-5]</sup>。电感耦合等离子体质谱分析技术(ICP-MS)相对于其他测试手段而言,以其极低的检出限、极宽的动态线性范围、谱线简单、干扰少、分析精度高、分析速度快等多种优势,被广泛的应用于无机元素含量分析上<sup>[6]</sup>。激光剥蚀与 ICP-MS 联用技术(LA-ICP-MS),是通过激光剥蚀固体样品生成气溶胶后直接进入 ICP-MS 中进行测试,具有原位、实时、微区分析的优势,相对于溶液进样避免了因消解样品所带来的困难与缺点,消除了水和酸带来的多元素干扰,并大大减少了样品前处理步骤和时长,以及可能由此引起的测试污染和误差,使得 LA-ICP-MS 在无机元素测试方面具有自身独特的优势,也是无机分析的一个重要发展方向<sup>[7]</sup>。近年来也有研究将 LA-ICP-MS 应用于生物样品的测试的报道<sup>[8-11]</sup>。但使用 LA-ICP-MS 对植物样品进行分析也

存在着一定的难点:缺乏植物激光固体标准校准物质,而使用其他固体标样时,可能由于基体效应的存在而影响测试结果。有文章报道以<sup>13</sup>C 为内标元素使用同种生物标样进行校正<sup>[10, 11]</sup>,但国内一般供应的 He 气和 Ar 气中<sup>13</sup>C 的背景过高,不宜使用这种方法。

前人的研究表明,随着激光波长的减短对基体匹配标准的需要也将大大减少<sup>[12]</sup>,因此我们试图探讨在短波长 193 nm 准分子激光剥蚀技术下使用 NIST SRM 610 玻璃标样为外标物质对植物样品元素进行测试。

实验中通过向植物粉末样品中加入已知浓度 In 溶液作为内标元素,经再次细磨压饼,使用 193 nm 波长激光,以 NIST SRM 610 玻璃标样为外标对植物粉末样品 GBW07602-GBW07603 灌木枝叶、GBW07604 杨树叶、GBW07605 茶叶、GBW08514 烟草植物粉末样品中 13 种元素(包括 Li, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ba)进行测试,并与参考推荐值比对。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及工作参数

四级杆电感耦合等离子体质谱仪 Agilent 7500a(美国, Agilent Technologies 公司)。激光剥蚀系统 GeoLas 2005(德国, Micro Las 公司)。激光剥蚀后产生的样品气溶胶由载气

收稿日期: 2011-01-13, 修订日期: 2011-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(41073020)和中央高校基本科研业务费专项资金项目资助

作者简介: 汪奇, 1986年生, 中国地质大学(武汉)硕士研究生 e-mail: 1986wangqi@gmail.com

\* 通讯联系人 e-mail: zchu@vip.sina.com

He 进行输送,并在进入 ICP 前和辅助气 Ar 混合。仪器实际操作参数参照 Hu 于 2008 年的文章<sup>[13]</sup>。激光能量密度为  $7 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,剥蚀孔径为  $60 \mu\text{m}$ ,脉冲频率为 6 Hz。

## 1.2 样品

试验使用的植物样品均为国家标准物质:灌木枝叶成分分析标准物质 GBW07602、灌木枝叶成分分析标准物质 GBW07603、杨树叶成分分析标准物质 GBW07604、茶叶成分分析标准物质 GBW07605、烟草成分分析标准物质 GBW08514。外标物为 LA-ICP-MS 分析测试中常用标准物: NIST SRM 610,其推荐标准值取自 Pearce, 1997 年文章<sup>[14]</sup>。试验用水为 Milli-Q 纯化系统净化的超纯水 ( $18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )。In 单元素标准溶液为国家标准溶液(中国,钢铁研究总院分析测试研究所)。

## 1.3 样品制备

准确称取 500 mg 植物粉末样品,放入已洗净的玛瑙研钵中。取  $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的 In 标准溶液  $200 \mu\text{L}$  与 2 mL 经亚沸纯化的乙醇混合,加入已称量的样品中。将研钵置于  $100^\circ\text{C}$  电热板上蒸干并研磨 10 min,使样品与内标溶液充分混合。干燥后的样品转移到混合球磨仪 MM400(德国, Retsch 公司)再次研磨 10 min。研磨好的植物粉末样品于 300 kN 下制成直径 15 mm 的圆饼薄片,供 LA-ICP-MS 测试使用。

## 1.4 试验方法

激光剥蚀分别采用单点和线扫两种方式,激光斑束直径为  $60 \mu\text{m}$ ,激光脉冲频率为 6 Hz,线扫速率为  $20 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。整个数据采集时间为 100 s,在激光剥蚀前预留 20 s 进行背景(气体空白)信号收集,激光剥蚀时间为 50 s。每采集 5 个样品数据前后分别进行一次 NIST SRM 610 标样测试,用于监控并校正仪器灵敏度的漂移。

## 1.5 定量分析方法

采用外标法,使用 NIST SRM 610 做为外标校准参考。按照 Longerich 等提出的计算公式<sup>[13]</sup>进行元素浓度计算。则样品中内标元素 In 浓度为  $8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,外标准样品中内标元素浓度为 NIST SRM 610 中 In 的浓度为  $441 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (根据 Pearce, 1997 年文章报道<sup>[15]</sup>)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 193 nm 激光剥蚀样品状况

使用扫描电镜观察经激光剥蚀后的样品表面,样品 GBW08514 的扫描电镜图片如图 1 所示。在扫描电镜图片上可见样品表面存在裂纹,且激光剥蚀坑能平稳穿过裂纹而未引起裂纹加深拓宽等形态变化,说明这些裂纹可能是由于样品压饼时所残留。对比单点和线扫两种剥蚀行为图片,发现单点剥蚀坑周围存在发白的瘢痕,呈现细小的颗粒状。这可能是剥蚀过程中小颗粒不断沉积的结果。相比采用波长较长的红外激光剥蚀而言,“热效应”导致的熔融现象在 193 nm 准分子紫外激光上表现的要弱得多。同时对比单点和线扫两种不同的剥蚀方式的测试信号值,如图 2 所示,可见在 193 nm 激光条件下两种剥蚀方式的时间分辨平稳程度都较好,没有很明显的波动,但在单点剥蚀方式下随着时间变化信号

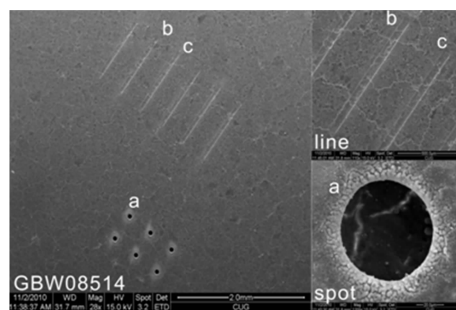


Fig. 1 SEM image of sample GBW08514; (a) single spot ablation, (b) and (c) line scan ablation

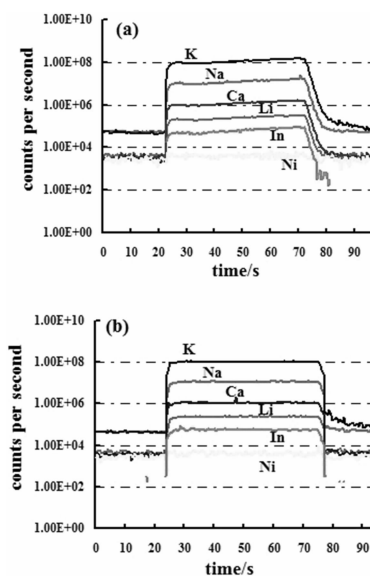


Fig. 2 Variations of analyte signals with time during (a) single spot and (b) line scanning laser ablation

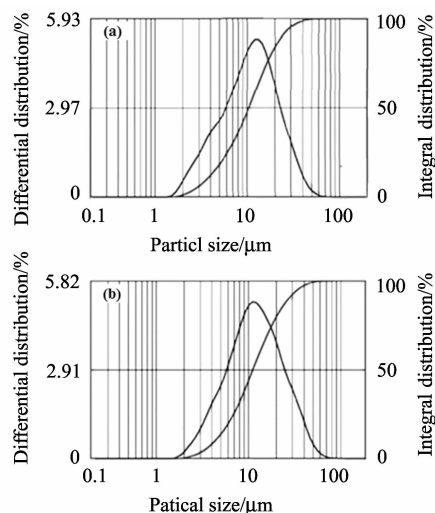


Fig. 3 Particle size distribution of the sample GBW07603: (a) the original plant powder without any treatment, (b) the ground sample after adding of Indium (In) standard solution

Table 1 Limit of detection

Elements	<sup>7</sup> Li	<sup>11</sup> B	<sup>23</sup> Na	<sup>25</sup> Mg	<sup>27</sup> Al	<sup>39</sup> K	<sup>42</sup> Ca	<sup>53</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>57</sup> Fe	<sup>60</sup> Ni	<sup>63</sup> Cu	<sup>115</sup> In	<sup>137</sup> Ba
LOD/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	0.022	0.012	0.13	0.036	0.044	0.15	5.9	0.13	0.070	0.52	0.15	0.008 1	0.002 1	0.011

Table 2 Analytical results of plant standard reference material

Element	GBW07602(灌木枝叶)			GBW07603(灌木枝叶)		
	Certified values /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Measured values/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )		Certified values /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Measured values/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	
		spot( $n=8$ )	line( $n=8$ )		spot( $n=8$ )	line( $n=8$ )
Li	2.4±0.4	2.47±0.09	2.72±0.06	2.6±0.4	2.69±0.1	2.78±0.1
B	34±7	35.2±1.1	39.1±0.6	38±6	41.8±1.2	43.2±1.2
Na	11 000±1 000	10 408±334	11 180±704	19 600±1 800	20 042±922	22 083±795
Mg	2 870±180	2 582±116	2 649±32	4 800±400	4 491±103	4 479±157
Al	2 140±22	1 476±56	1 522±32	2 000±300	929±46	957±52
K	8 500±500	8 558±265	9 073±109	9 200±100	9 986±320	10 188±316
Ca	22 200±1 300	23 567±990	25 967±623	16 800±1 100	18 511±1 148	18 629±1 155
Cr	2.3±0.3	2.45±0.4	2.94±0.5	2.6±0.2	1.64±0.5	1.97±0.3
Mn	58±6	57.1±1.4	60.4±0.7	61±5	63.3±1.8	61.9±1.6
Fe	1 020±67	826±19	880±26	1 070±57	690±35	734±12
Ni	1.7±0.4	1.71±0.04	1.89±0.2	1.7±0.3	1.62±0.1	1.71±0.2
Cu	5.2±0.5	5.57±0.1	5.81±0.09	6.6±0.8	6.73±0.4	6.96±0.2
Ba	19±3	16.7±3.9	18.3±3.2	18±2	16.9±3.4	17.1±1.3
Element	GBW07604(杨树叶)			GBW07605(茶叶)		
	Certified values /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Measured values/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )		Certified values /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Measured values/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	
		spot( $n=8$ )	line( $n=8$ )		spot( $n=8$ )	line( $n=8$ )
Li	0.84±0.15	0.724±0.06	0.753±0.07	0.36	0.33±0.04	0.34±0.03
B	53±5	55±2.1	57.9±1.6		14.2±0.2	16.3±0.26
Na	200±13	195±17	202±8.2	44±6	46.8±0.8	66.7±5.7
Mg	6 500±500	5 804±250	5 853±199	1 700±200	1 625±23	1 865±19
Al	1 040±600	343±28	367±63	3 000	2 586±21	2 867±37
K	13 800±700	13 325±600	13 859±513	16 000±1 200	17 220±155	1 9018±171
Ca	18 100±1 300	18 448±1 236	17 900±1 092	4 300±400	4 787±76	5 304±53
Cr	0.55±0.07	0.771±0.2	1.17±0.5	0.8±0.03	1.3±0.08	1.5±0.1
Mn	45±4	44.2±4.3	43.1±1.2	1 240±70	1 154±10	1 271±10
Fe	274±17	172±7.2	189±17	264±15	197±6.1	217±9.7
Ni	1.9±0.3	1.61±0.1	1.89±0.1	4.6±0.5	4.63±0.2	5.48±0.2
Cu	9.3±1	8.56±0.3	10.6±0.4	17.3±1.8	15.4±0.1	16.8±0.1
Ba	26±4	24.1±2.6	25.5±3.5	58±6	59.6±1.4	60.7±0.7
Element	GBW08514(烟草叶)					
	Certified values /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Measured values/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )				
		spot( $n=8$ )	line( $n=8$ )			
Li		22.9±0.2	23.3±1.1			
B	22±1.8	22.5±0.1	24.2±0.8			
Na		1 759±15	1809±87			
Mg	5 100±200	4 599±27	4 683±253			
Al		963±47	934±58			
K	23 900±1 000	23 149±208	23 496±1 104			
Ca	30 000±800	29 024±261	29 477±1886			
Cr		1.61±0.2	1.86±0.26			
Mn	93.9±3.4	85.2±1.8	84.1±4.5			
Fe	962±60	566±10	567±39			
Ni		1.37±0.1	1.48±0.07			
Cu	16.4±2.4	13.4±0.2	14±0.6			
Ba		57.9±3.5	59.5±5.2			

Note: Certified values are taken from the certificates of standard substation

强度逐渐增大。这可能是由于随着剥蚀深度的加深,粉末压饼样品致密程度和样品自身性质的因素,其剥蚀坑内部侧壁也容易被少量的散焦激光能量剥蚀,造成因进样量增大而引起的信号强度增大。但从最后的测试结果上分析,两种剥蚀方式都满足测试需要。所以在选择剥蚀方式时可根据实际样品需要而定。

## 2.2 样品颗粒粒度对测试的影响

为了保证测试样品的可代表性和均匀性,在所有的粉末样品测试中,都希望粉末颗粒的粒度越细小越好。在未加入内标溶液之前,我们对原植物样品粉末进行了粒度测试。但在加入内标溶液干燥后粉末颗粒会出现团聚结块现象,因此有必要对样品进行再次细碎,对细碎的样品再次进行粒度测试。图 3 显示的是使用激光粒度分析仪对样品粒度检测的两次结果:原样品的粉末粒度 10.43  $\mu\text{m}$  累积分布为 50%。再次细磨后样品粉末粒度 11.13  $\mu\text{m}$  累积分布为 50%。对比加入内标溶液过程先后,样品颗粒粒度没有太大的改变,说明通过单纯的球磨方式很难将 10  $\mu\text{m}$  左右的粉末样品继续细化。但这个粒度的植物粉末样品已足够保证 In 标准溶液的加入混合后的均匀和可靠性了,因为在激光剥蚀测试中,内标元素 In 的信号是平稳的(图 2)。

## 2.3 仪器检出限

根据 Longerich 于 1996 年提出的公式<sup>[15]</sup>计算而得的各元素检出限,列于表 1。在计算中 nb(背景空白采集数据次数)和 na(激光剥蚀过程中采集数据次数)均选用 100。可见检出限满足绝大多数实际植物样品测试的需要。

## 2.4 测试结果

样品单点和线扫两种剥蚀方式测试结果与标准参考值相比较,列于表 2。所测元素中的 Li, B, Na, Mg, K, Ca, Mn,

Ni, Cu, Ba 的测试值基本都在标准值的推荐范围之内,其测试值除 Ba 在样品 GBW07602 和 GBW07603 中 RSD% 在 20% 左右,其余样品测试值 RSD% 基本都小于 10%。Al 和 Fe 元素测试值都偏低: Fe 测试值为标准值的 60%~80%, Al 为标准值的 30%~80%;但两元素测试值的 RSD 并不大,除 GBW07604 样品线扫时 Al 的 RSD 值为 17.2% 外,其他都小于 10%。这种现象可能是由于使用玻璃介质的 NIST SRM 610 为外标物质与植物样品之间存在一定基体不匹配所造成。Cr 元素的 RSD 波动较大,从 6.6%(GBW07605)到 40.6%(GBW07604),其测试值和推荐值也有较大的波动性:测试值最大偏高到 85%(GBW07605)。这可能是由于样品本身 Cr 含量很低(GBW07605 样品中推荐值为  $(0.8 \pm 0.03) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )而且存在一定的不均匀性造成。

## 3 结 论

在短波长 193 nm 激光 LA-ICP-MS 条件下,通过 NIST SRM 610 玻璃标样可以对植物样品无机元素进行良好的定量测试。在单点和线扫两种剥蚀方式的选择上,可根据不同实验条件进行选择。相比于以  $^{13}\text{C}$  为内标元素使用相同基体标准物质为外标的方法, NIST SRM 610 标样的包含了周期表中的绝大多数元素且含量较高(大多数元素含量在  $400 \sim 500 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),更能满足同时测定不同元素的需求。其次,使用 In 元素的内标加入法,能够对不同种类的植物样品进行测试而无需预先知道样品中内标元素的含量。另一方面, LA-ICP-MS 的高空间分辨率优势也能为植物样品的微区分析提供广阔的前景。

## References

- [1] Hamilton M A, Rode P W, Merchant M E, et al. *Microchemical Journal*, 2008, 88(1): 52.
- [2] Macedo S M, De Jesus R M, Garcia K S, et al. *Talanta*, 2009, 80(2): 974.
- [3] Oliveira S R, Gomes Neto J A, Nóbrega J A, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(4): 316.
- [4] Pick D, Leiterer M, Einax J W. *Microchemical Journal*, 2010, 95(2): 315.
- [5] LI Yan-xiang, LIANG Ting, TANG Xing, et al(李艳香, 梁 婷, 汤 行, 等). *Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室)*, 2010, 29(5): 29.
- [6] Jarvis K E, Gray A L, Houk R S. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(电感耦合等离子体质谱手册)*. Translated by YIN Ming, LI Bing(尹 明, 李 冰, 译). Beijing: Atomic Energy Press(北京: 原子能出版社), 1997. 1.
- [7] LUO Yan, HU Sheng-hong, LIU Yong-sheng, et al(罗 彦, 胡圣虹, 刘勇胜, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2001, 11(29): 1345.
- [8] Becker J S. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 289(2-3): 65.
- [9] Gallo J M, Almirall J R. *Forensic Science International*, 2009, 190(1-3): 52.
- [10] Wu B, Zoriy M, Chen Y, et al. *Talanta*, 2009, 78(1): 132.
- [11] Santos M C, Wagner M, Wu B, et al. *Talanta*, 2009, 80(2): 428.
- [12] Guillong M, Horn I, Güther D. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(10): 1224.
- [13] Hu Z C, Liu Y S, Gao S, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(9): 1192.
- [14] Longerich H P, Jackson S E, Günther D. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11(9): 899.
- [15] Pearce N, Perkins W T, Westgate J A, et al. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 1997, 21(1): 115.

# Quantitative Determination of Elements in Plant Samples by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WANG Qi, ZHANG Wen, WANG Li-yun, LIU Yong-sheng, HU Sheng-hong, HU Zhao-chu\*

State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract** The 193 nm excimer laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) was used for the quantification of 13 elements (Li, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu and Ba) in the plant samples (GBW070602, GBW070605 and GBW08514). Indium standard solution with known concentration was mixed into samples and used as an internal standard. Afterwards the samples were ground again and pressed to disks. NIST SRM 610 glass material reference standard was used as the external standard in the LA-ICP-MS measurements. In contrast to longer wavelength ablation techniques, in this experiment a round crater with low deposits could be achieved during ablation. And another study was done on the effect of homogenization over the powder disk. It was clearly shown that the analytical results under the condition of 193 nm LA-ICP-MS, using NIST SRM 610 as the external standard for analysis of pressed disk of plant sample, are in good agreement with certified values.

**Keywords** Laser ablation; Inductively coupled plasma mass spectrometry; Plant sample; Pressed powders; Element determination

(Received Jan. 13, 2011; accepted May 26, 2011)

\* Corresponding author

## 讣告

中山大学物理科学与工程技术学院教授、博士生导师汪河洲同志，因病于 2011 年 11 月 6 日 14 时 51 分在广州逝世，享年 65 岁。

汪河洲，男，1946 年 7 月出生，广东省揭西人。1970 年毕业于中山大学物理系，并留校任教，1973 年加入中国共产党。1970 年至 1991 年在中山大学物理系任助教、讲师。1991 年至 1995 年在中山大学激光与光谱学研究所任副教授。1995 年至今在中山大学激光与光谱学研究所、物理科学与工程技术学院任教授、博士生导师。2002 年至 2008 年担任光电材料与技术国家重点实验室学术委员会副主任。2005 年起担任第五、第六届广东省光学学会理事长。

汪河洲教授对事业非常执着，一心扑在工作上。作为一名学者，他思维敏捷，勇于创新，在光学研究领域取得了一系列成就，为学科的发展做出了贡献。在任《光谱学与光谱分析》常务编委期间，为《光谱学与光谱分析》的发展和提高都作出了重要贡献。他虽然离我们而去，但是，他那种拼搏和奉献的高贵品质值得我们永远学习和怀念。他一生教书育人，深受学生的尊敬与爱戴。

对于汪河洲教授的逝世，我们表示深切的哀悼！

汪河洲教授遗体告别仪式已于 2011 年 11 月 12 日(星期六)上午十时在广州殡仪馆白云厅举行。

中山大学  
《光谱学与光谱分析》期刊社  
2011 年 11 月 14 日