

浅析激光剥蚀 - 电感耦合等离子体质谱分析植物体内元素分布的方法

张海欧^{1,2,3,4}, 夏龙飞^{1,2,3,4*}, 徐 艳^{1,2,3,4}

¹陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

²陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

Email: *244254409@qq.com

收稿日期: 2021年5月24日; 录用日期: 2021年7月7日; 发布日期: 2021年7月14日

摘 要

研究植物体内元素的空间分布信息, 不仅对于研究植物内部物质元素运移及积累机制有着重要作用, 而且对土壤植物修复技术的发展具有重要意义。激光剥蚀 - 电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)技术对于探索植物基样品及植物内部微量元素具有高准确度、高精度度, 并对植物基样品中元素分馏效应以及基体效应机理研究具有重要的作用, 能够实现从组织水平揭示植物中元素富集和迁移规律。本文主要阐述LA-ICP-MS分析植物组织内元素的原位定量分析方法, 以为植物联合修复重金属及污染土壤提供理论依据。

关键词

LA-ICP-MS, 植物体内, 元素分布, 分馏效应, 基体效应

LA-ICP-MS Method for Analyzing Element Distribution in Plants

Hai'ou Zhang^{1,2,3,4}, Longfei Xia^{1,2,3,4*}, Yan Xu^{1,2,3,4}

¹Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

Email: *244254409@qq.com

*通讯作者。

文章引用: 张海欧, 夏龙飞, 徐艳. 浅析激光剥蚀 - 电感耦合等离子体质谱分析植物体内元素分布的方法[J]. 植物学研究, 2021, 10(4): 507-511. DOI: 10.12677/br.2021.104064

Abstract

Studying the spatial distribution information of elements in plants not only plays an important role in the study of the transport and accumulation mechanism of the elements in plants, but also has important significance for the development of soil phytoremediation technology. LA-ICP-MS technology has high accuracy and precision for exploring plant-based samples and trace elements in plants, and plays an important role in the study of elemental fractionation effect and matrix effect mechanism in plant-based samples. It can reveal the law of element enrichment and migration in plants from the organization level. This article mainly describes the *in-situ* quantitative analysis method of LA-ICP-MS to analyze the elements in plant tissues, in order to provide a theoretical basis for plant joint remediation of heavy metals and contaminated soil.

Keywords

LA-ICP-MS, In Plants, Element Distribution, Fractionation Effect, Matrix Effect

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

植物-土壤间元素循环迁移不仅是地球生态环境中元素地球化学循环的一部分,也与植物营养学方面的研究有密切的关系,通过解析植物体内元素的空间分布信息,不仅对于研究植物内部物质元素运移及积累机制有着重要作用,而且对于推动利用植物修复不良特征土壤技术的进步及发展发挥着积极的作用。目前,机械分离式以及染色剂染色法作为检测植物组织中的元素含量以及空间分布的主要技术,其中机械分离式只能对分离出来的组织进行含量差异的粗略估计,染色剂染色法只能实现半定量的估测目标元素的含量[1][2]。由于受限于分析技术的局限性,元素在植物体内的运输及空间分布尚不清楚[3][4]。本文通过实践操作及资料查询,总结了在植物组织内利用激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)进行其元素的原位定量分析的技术和方法,以期能为植物联合修复缺陷型及不良特征土壤提供理论依据及技术支持。

2. LA-ICP-MS 应用概述

LA-ICP-MS 主要是由激光剥蚀进样系统(LA)、电感耦合等离子体(ICP)与质谱仪(MS)三个主要部分联用组成,其中激光剥蚀系统通过脉冲激光束轰击固体样品表面,对样品进行剥蚀,进而完成取样,而后 ICP 将产生的气溶胶直接引入到等离子火炬中进行激发、电离,经质量分析器 MS 检测离子和分离收集后,首先仪器识别元素,然后进行元素的测定[5]。LA-ICP-MS 检测技术能够应用于许多领域,对于土壤、农业、环境、地质、材料、生物、产品检测等方面具有重要的应用和推动发展作用,该技术能够分析被检测样品的主量、微量、痕量、超痕量元素的空间分布特征以及特性。相比较于该领域目前已有的检测和分析方法,LA-ICP-MS 检测技术具有高效、快速、原位、实时的特点,并且可同时进行多元素检测。

由于 LA-ICP-MS 技术不受样品制备的影响,并且能够检测元素周期表中的大量元素,因此其能够检

测的元素涵盖范围大。此外,应用该技术进行检测时样品量较少、能够实现最小空间分辨率达 2~5 μm ,即高分辨率、高灵敏度,并且检出限也较低。LA-ICP-MS 检测分析技术结合一些成像软件能够使得所检测的样品元素实现精准的空间定位分析,这样就形成了固体样品元素的原位微区含量、同位素比值检测以及直接元素成像的前沿技术。然而 LA-ICP-MS 仍面临着巨大的挑战,即定量分析校准,主要问题存在于应用该技术进行植物样品的原位微区分析和检测的情况下,由于基体效应、分馏效应的影响,再加上与之相对应的植物样品基质的标准物质缺少的问题,因此仅能体现出元素含量的高低差异,很难完成样品微区元素含量的准确测量[6]。

关于 LA-ICP-MS 定量分析、分馏效应、基体效应的研究,多集中于岩石矿物样品以及冶金行业中的高纯金属,对于植物基体、生物基体的研究却相当有限,这主要是由于缺失与其相对应的植物基、生物基标准样品的原因导致[7]。与植物基样品比较,动物组织样品亦可采用组织匀浆后加入标准溶液混匀作为标准物质的方法,所制的标准薄片具有较好的均匀性,结合同位素稀释技术后可以满足研究动物组织切片元素定量分析要求,但对于植物基样品,如何得到具有优良的均匀性、稳定性,且具有较小基体效应的标准样品仍然是需要克服的一道难题。

3. 分馏效应

分馏效应是指所检测的样品通过剥蚀蒸发及传输后不同元素之间发生特性差异,导致进项样品测试时组成结果与样品真实组成产生了一定的差异,这称为元素的非计量剥蚀。分馏效应首先是通过激光剥蚀、剥蚀颗粒转移和 ICP 等三重诱导而造成,其中,通过激光剥蚀方式进行诱导的元素分馏效应一般与脉冲频率、波长、激光能量、剥蚀时间等主要的一些激光系统参数密切相关。当所检测的样品颗粒物进入 ICP 系统后,其等离子体会形成的气化、原子化及离子化(三化)的作用,但是由于所检测样品剥蚀颗粒的理化性质和载气流速等限制因子的影响,造成不能完全激发所检测样品颗粒物的“三化”过程,从而影响了 ICP 诱导的元素分馏效应[8] [9]。元素分馏效应是一个动态的变化过程,因此,分析产生分馏效应的因素、研究阻止分馏效应的形成是实现 LA-ICP-MS 技术定量分析主要关注的问题[10]。

通过在线扫描模式下,研究不同激光仪器参数、质谱参数对植物基样品以及根系标准样品中重金属元素的分馏效应。通过考察相对分馏因子(Relative fractionation index, RFI)考察分馏效应,其计算方式如下:

$$RFI = \frac{(I_{i,a} - I_{i,blank})}{(I_{i,b} - I_{i,blank})} \bigg/ \frac{(I_{is,a} - I_{is,blank})}{(I_{is,b} - I_{is,blank})}$$

式中: i 表示未进行检测的元素; is 表示内标元素; $blank$ 表示第 i 个元素的气体空白; b 表示前半段检测时激光剥蚀的时间, a 为后半段检测时激光剥蚀的时间; I 为样品中待测元素 x 的信号平均值。

4. 基体效应

基体效应,主要是由于所检测样品基体的理化特性不同,造成样品表面基体通过激光束作用时形成的反应差异,从而造成了每组脉冲信号强度发生变化,属于非线性干扰。基体效应的发生主要与激光能量,样品的剥蚀位置和直径,基体的元素组成、浓度、相对原子质量以及元素的第一电离能等因素有关[11] [12]。

基体效应的体现一般采用样品中元素灵敏度因子与相对灵敏度因子之间的差异表示,因此没有直接被量化进行研究。灵敏度因子被视为实际分析中基体效应的重要表征,又称为相对元素响应,其是进行了内标的标准化,因此可作为基,可用于校正因剥蚀行为、离子形成、传输、不同元素的探测及质量分

馏效应而带来的差异。相对灵敏度因子 k 计算公式如下:

$$k = \frac{S_{is}}{S_i} = \frac{I_{is}}{I_i} \times \frac{c_i}{c_{is}}$$

式中: i 为待测元素, c 为浓度, is 为内标元素, I 为净信号强度。

内标校准法规定未知样品与标准样品两者间的各个元素需保持相对灵敏度的因子一致($k_{sam} = k_{std}$), 即未知样品和标准样品两者之间的基体效应没有不同。从而可以采用标准样品的元素 RSF, 相应的得出相似基体中未知样品的元素含量, 并结合定量校准结果验证其可靠性及实用性。

5. 结论

LA-ICP-MS 分析技术随着科技的进步发展迅速, 在大农业的基础及应用研究方面也具有重要和广泛的应用, 其作为一种先进的、前沿的技术应用于元素识别和定量分析, 能够实现元素检测的原位、实时、快速、精确、微量的分析特点。然而当该技术应用于植物样品的原位微区分析时, 受基体效应、分馏效应的影响, 很难完成样品微区元素含量的准确测量。因此, 下一步需要开展 LA-ICP-MS 对植物组织内原位定量分析方法的研究与应用, 以期发展 LA-ICP-MS 技术在农业和土壤领域的进一步精准应用。

基金项目

陕西省土地工程建设集团内部科研项目“LA-ICP-MS 对重金属在植物组织内原位定量分析方法研究及应用”(DJNY2020-17)。

参考文献

- [1] De Bang, T.C., Pedas, P., Schjoerring, J.K., *et al.* (2013) Multiplexed Quantification of Plant Thylakoid Proteins on Western Blots Using Lanthanide-Labeled Antibodies and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Analytical Chemistry*, **85**, 5047-5054. <https://doi.org/10.1021/ac400561q>
- [2] 袁继海, 詹秀春, 孙冬阳, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析硅酸盐矿物基体效应的研究[J]. *分析化学*, 2011, 39(10): 1582-1588.
- [3] Hanć, A., Baralkiewicz, D., Piechala, A., Tomaszewska, B., *et al.* (2010) An Analysis of Long-Distance Root to Leaf Transport of Lead in *Pisum sativum* Plants by Laser Ablation-ICP-MS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **89**, 651-659. <https://doi.org/10.1080/03067310802559366>
- [4] Ko, J.A., Furuta, A. and Lim, H.B. (2018) Quantitative Mapping of Elements in Basil Leaves (*Ocimum basilicum*) Based on Cesium Concentration and Growth Period Using Laser Ablation ICP-MS. *Chemosphere*, **190**, 368-374. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.003>
- [5] 杨红霞, 赵令浩, 高津旭, 等. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法原位分析印度芥菜中 Cd, P, S, Cu 等 7 种元素[J]. *分析化学*, 2014, 42(3): 355-359.
- [6] 汪奇, 张文, 王立云, 等. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱测定植物样品中的元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(12): 3379-3383.
- [7] Nunes, M.A.G., Voss, M., Corazza, G., Flores, E.M.M., *et al.* (2016) External Calibration Strategy for Trace Element Quantification in Botanical Samples by LA-ICP-MS Using Filter Paper. *Analytica Chimica Acta*, **905**, 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.049>
- [8] 杨妙峰, 刘海波, 陈成祥, 等. 电感耦合等离子体质谱同位素稀释法测定沉积物和茶叶标准物质中铅的研究[J]. *分析测试学报*, 2005(3): 52-55.
- [9] Hanć, A., Małacka, A., Kutrowska, A., *et al.* (2016) Direct Analysis of Elemental Biodistribution in Pea Seedlings by LA-ICP-MS, EDX and Confocal Microscopy: Imaging and Quantification. *Microchemical Journal*, **128**, 305-311. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.05.008>
- [10] 李青, 张国霞, 陈奕睿, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法中生物样品的元素分馏效应研究[J]. *分析化学*, 2017, 45(6): 868-873.

-
- [11] 王明海, 韩美, 罗倩华, 等. 激光烧蚀 - 电感耦合等离子体质谱法测定高温合金中微量元素的分馏效应及其校正[J]. 冶金分析, 2014, 34(7): 1-6.
- [12] 吴石头, 王亚平, 许春雪. 激光剥蚀 - 电感耦合等离子体质谱: 双外标结合基体归一化定量校准策略[J]. 分析化学, 2017, 45(7): 965-972.