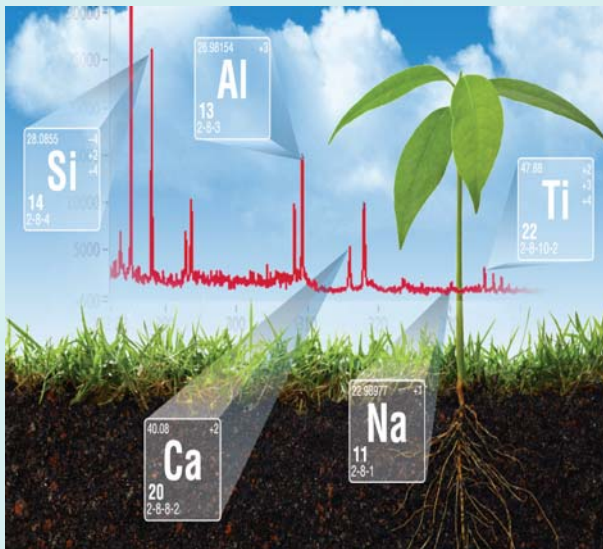




植物样品的激光诱导击穿光谱 (LIBS) 分析



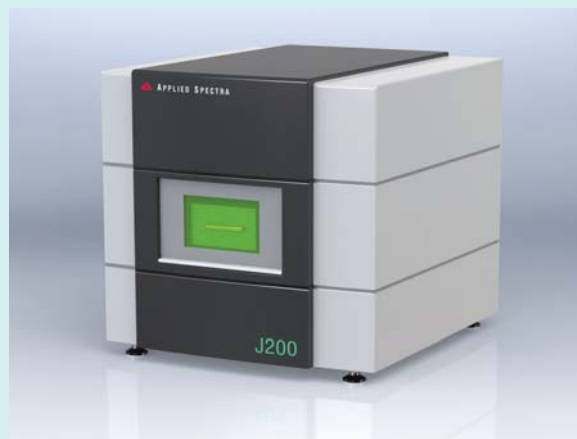
前言

植物体元素组成的测量对于生态科学、环境科学、农业科学等领域具有重要的意义。植物体元素组成有助于了解植物从土壤中吸收养分的效率，这些信息可以帮助判断植物体内营养元素的亏缺状况，避免肥料的滥用，实现农业高产；也有助于揭示碳氮等元素在生态系统、生物圈的循环规律。

本案例关注植物样品的元素组成测定。当前，电感耦合等离子原子发射光谱 (ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 等技术能提供植物样品精确的定量分析结果，但这些分析方法需要通过强酸将样品消解为液态来进行分析，不仅污染环境，且酸解过程中容易引入误差，另外这些方法也不能完全测定所有感兴趣的元素。X 射线荧光法 (XRF) 可以用于植物样品的固体测量，但这种方法无法测量常量元素和微量元素中的轻元素部分。激光诱导击穿光谱技术 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy 简称 LIBS 技术) 是近年新兴的一种更为先进的元素分析技术。LIBS 技术可直接测量植物固体样品，不需或仅需极少的样品前处理过程，能实现对元素周期表上所有元素的测量，且检测动态范围极大 (ppm 至 wt. %)。

实验条件

采用美国应用光谱公司的 LIBS 设备——J200 激光光谱元素分析仪 (美国应用光谱公司即 ASI 公司，由美国劳伦斯伯克利国家实验室首席科学家 Dr. Rick Russo 建立) ——进行植物样品分析。



美国 ASI 公司的 J200 激光光谱元素分析仪



- 激光器为：266nm Nd: YAG 纳秒激光（掺钕钇铝石榴石激光）器
- 宽频光谱仪和 ASI 公司的 Axiom 软件收集发射光谱
- 样品室充入氦或氩保护气体
- 植物样品仅进行压片的前处理
- LIBS 光谱数据的分析采用 ASI 专业的数据分析软件包

样品分析

将不同来源的 17 个植物标准样品进行压片前处理。使用 ASI 公司的 J200 LIBS 设备进行检测分析。

本案例的目的是验证 J200 对植物样品元素组成、样品类型判别的能力，并建立该组样品的分类图谱。

图 1 为其中一个植物标准样品的 LIBS 原子发射光谱图，采用 ASI 公司专业的分析软件包对光谱图中的峰值进行了识别和标注。本案例关注的重点是植物样品中的常量元素（N、P、S、Ca、Mg、K）和微量元素（C、B、Cu、Fe、Mn、Mo、Zn）。

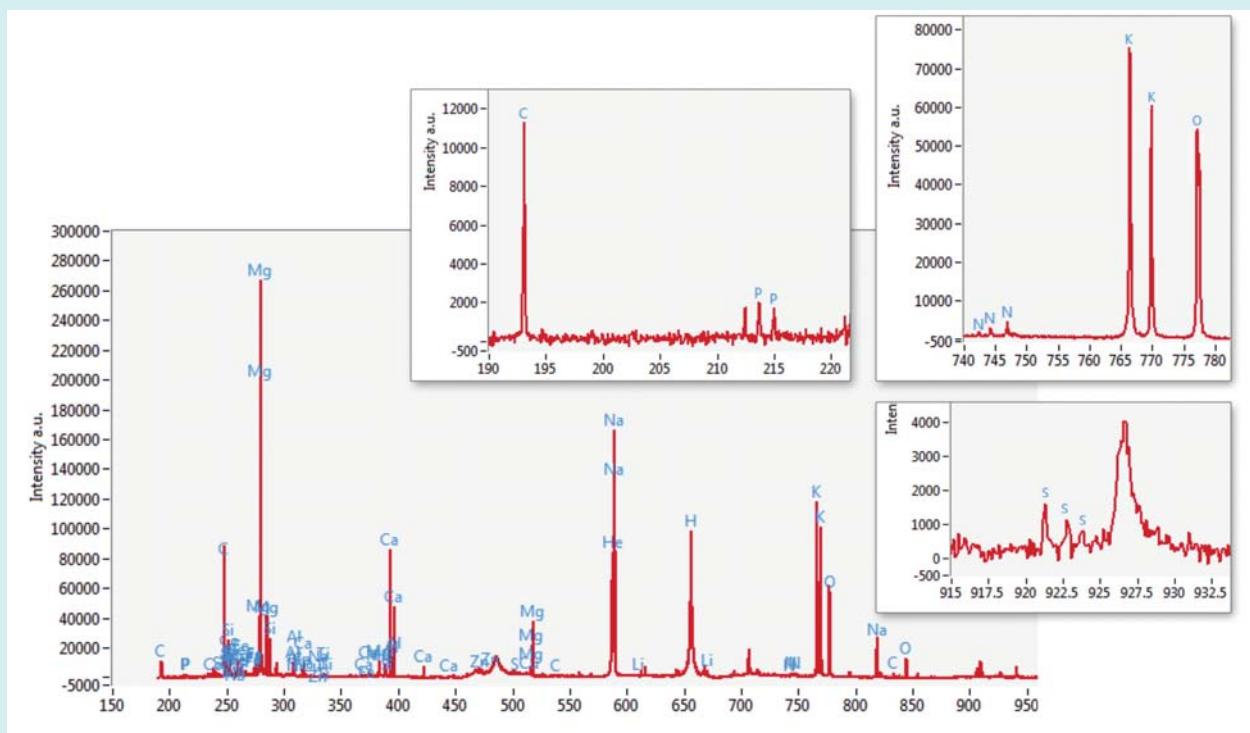


图 1. J200 得到的宽频发射光谱图。波峰已通过 ASI 分析软件包进行了识别和标注

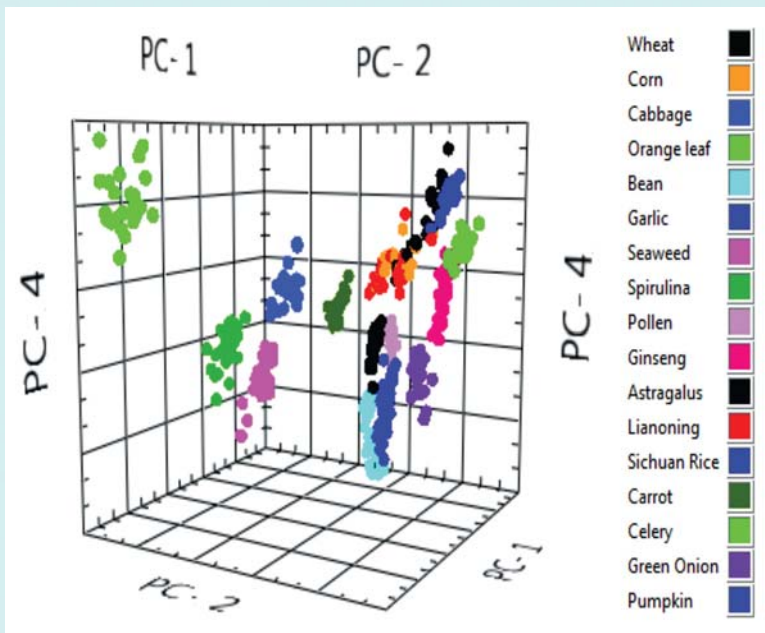


图 2. 17 个植物标准样品数据的主成分分析 (PCA) 三维图

每个植物标准样品上的激光烧蚀采样点均为 5×5 的网格 (即 25 个采样点)。采用分析软件包中自带的主成分分析功能 (PCA) 进行分析, 以评价 J200 用于判定不同植物样品类别的能力。图 2 为基于 17 个标准样品主成分分析结果的三维图。通过主成分 1、2 和 4, 17 个样品的分析结果在三维图上有着良好的分离状况, 这表明分析结果能良好的判断出 17 个样品为不同类型 (来源) 植物样品。

由于植物样品基体的异质性, 标准曲线的建立需要细致而周密的方法。ASI 的分析软件包能提供多变量标准曲线建立的功能。图 3 为采用 ASI 分析软件包, 通过植物标准样品建立的 Mg、Mn、P 的多变量标准曲线。

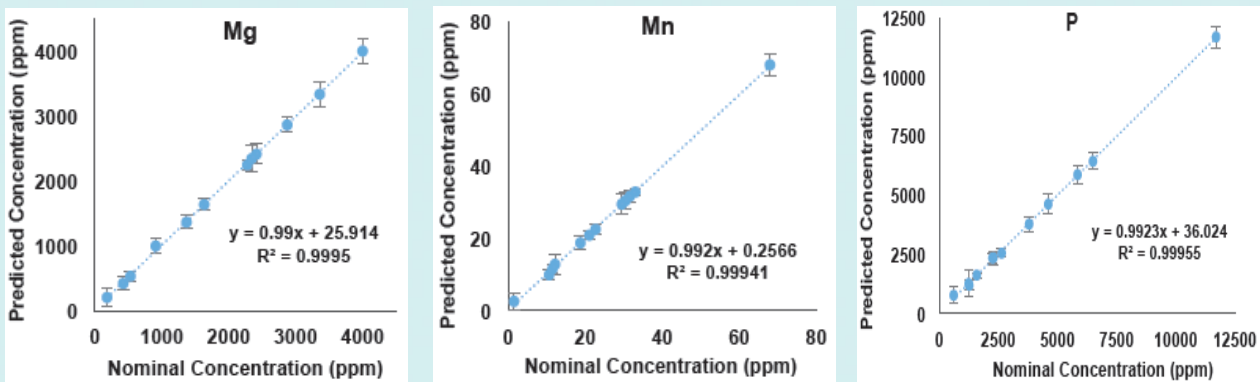


图 3. Mg、Mn、P 的多变量标准曲线

大蒜植物标准样品用于检测多变量标准曲线的准确度和精度 (被检测标准样品没有用于建立标准曲线)。表 1 为大蒜标准样品 Mg、Mn、P 结果的准确度和精度。

表 1. 大蒜标准样品 Mg、Mn、P 结果的准确度和精度

		Reference Value (ppm)	Measured Value (ppm)	%RSD	%BIAS
Garlic	Mg	1050 ± 120	1145 ± 96	8.4	9.1
	Mn	13.4 ± 2.4	13.5 ± 1.3	9.4	0.8
	P	4660 ± 480	4238 ± 420	10	-9.0



	Absolute Mass (ng)	LOD (ppm)
C 193	232	*
C 247	26	*
P 213	394	451
P 253	217	275
Mg 280	15	3.8
Fe 275	10	40
Si 288	432	250
Cu 324	76	0.76
Ti 336	77	0.87
Ca 393	10	2.4
Al 394	7.3	13
Mn 404	647	1.0
Sr 407	604	3.5
Na 589	0.16	< 0.50
N 746	503	4565
K 766	0.90	1.7
S 921	378	1897

* Concentrations unknown for the plant standards used in these experiments, therefore no LOD can be calculated.

LOD = (3 x Noise x Concentration)/(Intensity)

表 2. 大蒜样品元素的检测绝对质量及检测限

表 2 为大蒜样品元素的检测绝对质量及检测限 (LODs)。不同元素绝对质量检测值范围为 0.16-647 ng。C 元素检测限无法得到, 这是因为没有此标准样品 C 元素浓度的报道。在得到的整个发射光谱中, N 和 S 的特征峰的强度没有其它元素的强烈, 这是造成这两种元素有较高检出限的原因。如果给本实验的 J200 LIBS 设备增加一个附加的 ICCD 检测器 (如果配置将宽频光谱仪更换为 ICCD, 则

是 J200 系列中的另一型号 LIBS 设备), 就能得这些元素更好的检出限。

结论

ASI 的 J200 提供了一种全新的植物样品分析方法, 此方法仅需极少样品前处理, 不会产生有害环境的废弃物, 并能提供较为精确的定量分析结果。采用 ASI 的数据分析软件包, 能轻易辨识、标注激光采样产生的原子或离子发射光谱, 软件的 PCA 分析及三维图像显示展示了强大的样品分类、样品来源判别功能, 采用多变量标准曲线, 可建立植物样品的所有元素的数据库, ASI 公司的 J200 激光光谱元素分析仪是植物样品定性分析、定量分析、类型/来源判别的有力工具。