

电感耦合等离子体质谱法测定大米中 16 种稀土元素

许金媛¹, 熊晓辉^{2*}, 吴震威¹, 卞 疆¹, 游京晶¹, 黄丹萍¹

(1. 国家轻工业食品质量监督检测南京站, 南京 210009; 2. 南京工业大学食品与轻工学院, 南京 210009)

摘 要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法测定大米中 16 种稀土元素含量。**方法** 称取 0.2 g 左右的大米, 加入 7 mL 硝酸, 在 120 °C 下进行预消解, 预消解完成后进行微波消解, 定容摇匀待测。在已优化过的电感耦合等离子体质谱仪上测定大米中 16 种稀土元素, 并对其线性回归方程、检出限、精密度和回收率等进行考察。**结果** 16 种稀土元素在一定范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.995, 方法检出限为 0.002~0.440 µg/kg, 定量限为 0.006~1.480 µg/kg。各元素加标回收率在 85.7%~107.9%, 测定结果相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 在 1.8%~4.5%。**结论** 该检测方法简单、快速、选择性好、灵敏度和回收率高, 适用于大米中多种稀土元素的测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 大米; 稀土元素

Determination of 16 kinds of rare earth elements in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry

XU Jin-Yuan¹, XIONG Xiao-Hui^{2*}, WU Zhen-Wei¹, BIAN Jiang¹, YOU Jing-Jing¹, HUANG Dan-Ping¹

(1. The State Light Industry Food Quality Supervision and Detection Station, Nanjing 210009, China;
2. College of Food Science and Light Industry, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of 16 rare earth elements content in rice produced in Jiangsu province. **Methods** About 0.2 g of rice was weighed, and 7 mL nitric acid was added, and pre-digestion was carried out at 120 °C. After the pre-digestion, microwave digestion was carried out, and the constant volume was shaken for testing. Toally 16 kinds of rare earth elements in rice were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The linear regression equation, detection limit, precision and recovery were investigated. **Results** Toally 16 kinds of rare earth elements had a good linear relationship within a certain concentration range, and the correlation coefficients were all greater than 0.995. The limits of detection were obtained between 0.002–0.440 µg/kg, and the limits of quantification were 0.006–1.480 µg/kg. The recovery rates were 85.7%–107.9%, with the relative standard deviations (RSDs) of 1.8%–4.5%. **Conclusion** The method is simple, rapid, good selectivity, high sensitivity and recovery, and suitable for the determination of rare earth elements in rice.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; rice; rare earth elements

*通讯作者: 熊晓辉, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全。E-mail: xxh@njtech.edu.cn

*Corresponding author: XIONG Xiao-Hui, Ph.D, Professor, College of Food Science and Light Industry, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China. E-mail: xxh@njtech.edu.cn

1 引言

稀土元素(rare earth element)是指镧系元素钐(Sm)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、镧(La)、铥(Ho)、铕(Eu)、铽(Tb)、钆(Gd)、镝(Dy)、镱(Yb)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Lu)、铕(Pm)和性质相近的钪(Sc)和钇(Y),其中铕(Pm)是人工造放射性元素^[1,2]。稀土元素主要集中在地壳中,低剂量时,可以提高农作物中叶绿素的含量,增强光合作用,能够促进植物生长发育,是植物生长过程中的调节剂^[3-6]。近几年来,不断有研究表明,人体摄入过多的稀土元素,在体内蓄积后会干扰人体免疫系统功能,对肝脏、大脑、心脏等器官产生许多不良影响^[7-10]。因此,有关植物性食品中的稀土元素的含量的研究近年来越来越受到关注。

目前,有关稀土元素的测定方法主要有分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法^[11]和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[12,13]。传统分光光度法虽然检测成本较低,但灵敏度较差,不能实现多元素同时测定。电感耦合等离子体发射光谱法虽能实现多元素同时检测,但对于检出限较低的稀土元素,其检出率较低。电感耦合等离子体质谱法因其线性范围较宽、分析速度快、灵敏度高、检出限低、稳定性好等优点,目前已经广泛应用于环境、医药、土壤、食品等领域,是稀土元素测定的最佳方法^[14-16]。通过查阅文献可得,目前使用 ICP-MS 测定大米中多种稀土元素的相关报道较少,本研究采用微波消解前处理方法,使用 ICP-MS 同时测定江苏省 13 个地区的大米中 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc16 种稀土元素含量,并对其进行分析和评价,为省局政府监管食品安全提供数据参考。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

TOPEX 微波消解仪、G-400 智能控温电加热器(上海屹尧仪器科技发展有限公司); iCAP Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); 硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司); 稀土元素混合标准溶液(浓度为 100 mg/L)、内标元素: In、Re、Rh(浓度为 1000 mg/L)(国家标准物质中心)。

2.2 样品采集

2019 年对江苏省 13 个区市(南京、徐州、常州、苏州、无锡、扬州、泰州、镇江、连云港、宿迁、淮安、南通、盐城)内农贸市场、食品商店、超市所销售当地产

的共 130 批次的大米进行抽查,每个区市分别抽检 10 个批次。

2.3 实验方法

2.3.1 样品前处理

称取 0.2 g(精确至 0.001 g)大米于微波消解罐中,加入 7 mL 硝酸,放置加热器上 120 °C 预消解 1 h,再进行微波消解(消解条件参见表 1)。消解完成后,将微波消解罐置于加热器上 140 °C 赶酸,赶至近干,用少量水分 3 次洗涤罐,洗液合并于 10 mL 容量瓶中并定容至刻度,混匀备用,同时作试剂空白。

表 1 微波消解程序
Table 1 Microwave digestion procedure

步骤	控制温度/°C	升温时间/min	恒温时间/min
1	80	5	5
2	120	5	10
3	140	5	10
4	180	15	10

2.3.2 ICP-MS 工作条件

检查氩气压力、真空度和循环冷却水等各参数正常后,仪器点火,待稳定后,使用 1.0 μg/L 调谐液对仪器进行优化调谐,其优化参数见表 2。优化结束后,通过三通阀,将内标与待测液 1:1(V:V)进样,进行样品分析。

表 2 ICP-MS 的仪器参数
Table 2 Instrument parameters of ICP-MS

仪器参数	参数值
射频功率/W	1350
辅助气流量/(L/min)	0.8
等离子体气流量/(L/min)	15
雾化室温度/°C	2
载气流量/(L/min)	1.0
采集模式	跳峰
采样锥/截取锥	镍/铂锥
雾化器	同心雾化器

2.3.3 标准溶液的配制

取一定量的浓度为 100 mg/L 稀土元素混合标准溶液,用 1%的硝酸逐级稀释,配置浓度为 0.05、0.1、0.5、1、2、5 μg/L 的标准系列溶液。

2.3.4 内标元素的选择与内标使用液的配制

内标元素应选择与待测元素质量数接近的,因此选择 In、Re、Rh 元素中其中一种作为不同稀土元素的内标元素。取一定量的浓度为 1000 mg/L 内标元素标准溶液,用 1%的

硝酸溶液稀释成浓度为 10 μg/L。

3 结果与分析

3.1 消解方法的选择

样品前处理方法一般包括干灰化法、湿法消解和微波消解法等^[17]。干灰化法处理时间较长, 且样品易被污染和损失, 回收率低。湿消解法所需的消解试剂较多, 消解液中残酸对测定干扰较大。微波消解法在高压密闭条件下进行, 高效、快速、且试剂使用量小、具有高精度和回收率等优点。因此, 本研究选取微波消解法对样品进行前处理。

3.2 仪器条件优化

ICP-MS 干扰主要有质谱干扰和非质谱干扰, 为了确保结果的准确性, 必须尽量减小干扰。为了确保仪器的灵敏度, 首先在 STD 模式和 KED 模式下, 通入调谐液进行调谐, 保证各参数符合测定要求。对于干扰, 主要采用内标元素与干扰校正方程相结合的方式消除。内标元素一般选择与待测元素质量数相近的, 且试样中没有或者含量较低的做为内标元素。测定时, 本研究选取内标元素与待测元素同时在线监测, 及时校正仪器的信号漂移, 减小非质谱干扰。对于质谱干扰, 本研究采用干扰校正方程, 减

小其干扰。同时对于含量高、干扰大的元素, 采用降低仪器分辨率, 选取同位素等方式降低干扰。

3.3 线性回归方程、相关系数、检出限和定量限

在 2.3.2 的仪器条件下测定标准曲线, 得到 16 种稀土元素线性回归方程, 同时得出相关系数 r^2 均大于 0.995。连续测定空白溶液 11 次, 以标准偏差的 3 倍为计算方法计算检出限, 标准偏差的 10 倍为计算方法计算定量限, 二者均符合 GB 5009.94-2012《食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定》^[18]中规定数值, 结果见表 3。由此可见, ICP-MS 的灵敏度较高。

3.4 回收率和精密度

在样品溶液中, 分别加入 3 种浓度梯度的标准混合液重复测定 6 次, 计算加标回收率和精密度, 其中 Tb、Ho 和 Tm 元素的加标量为 0.15、0.3 和 0.6 μg/kg, La、Pr、Lu、Gd 和 Sc 元素的加标量为 0.5、1.0 和 2.0 μg/kg, Y、Dy、Er、Yb、Eu 和 Ce 元素的加标量为 2.5、5.0 和 10.0 μg/kg, Sm 和 Nd 元素的加标量为 5、10 和 20 μg/kg。结果如表 4 所示, 实验表明 16 种稀土元素的加标回收率在 85.7%~107.9% 之间, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 在 1.8%~4.5% 之间, 表明该方法的准确度和精密度良好, 均能满足检测要求。

表 3 16 种稀土元素的线性回归方程、相关系数、检出限及定量限

Table 3 Linear regression equations, correlations coefficient, detection limits and quantification limits of 16 rare earth elements

元素名称	线性回归方程	相关系数 r^2	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
Y	$Y=291841.7037X-28264.9520$	0.9982	0.002	0.006
La	$Y=407816.6691X-8783.5497$	0.9979	0.010	0.035
Ce	$Y=505822.3865X-11274.2089$	0.9956	0.021	0.069
Pr	$Y=549337.6581X-13912.5150$	0.9957	0.006	0.021
Nd	$Y=17884.9212X-3002.6669$	0.9957	0.039	0.130
Sm	$Y=16187.4207X-3316.5032$	0.9954	0.025	0.082
Eu	$Y=654100.0418X-33039.9120$	0.9992	0.005	0.018
Gd	$Y=241331.3943X-2509.6886$	0.9991	0.009	0.031
Tb	$Y=1483365.8515X-6076.5471$	0.9958	0.026	0.086
Dy	$Y=370168.7145X-25195.9959$	0.9996	0.003	0.011
Ho	$Y=1510764.6891X-7451.1602$	0.9965	0.030	0.100
Er	$Y=503990.8137X-33683.9820$	0.9995	0.003	0.010
Tm	$Y=1675021.7828X+10740.8865$	0.9960	0.023	0.076
Yb	$Y=381823.7640X-21463.5482$	0.9998	0.003	0.011
Lu	$Y=407816.6691X-8783.5497$	0.9979	0.011	0.036
Sc	$Y=1389.5994X+150.3564$	0.9992	0.440	1.480

表 4 方法回收率及精密度(n=6)
Table 4 Recoveries and precision of the method (n=6)

元素名称	回收率/%	RSD/%
Y	90.3~100.7	1.8~3.8
La	85.7~103.6	2.0~3.2
Ce	94.6~105.5	1.9~3.1
Pr	97.5~100.4	1.8~3.2
Nd	86.5~99.3	2.1~3.5
Sm	86.4~100.1	1.8~3.4
Eu	89.4~102.5	1.9~3.2
Gd	90.6~107.4	1.8~3.5
Tb	91.9~105.5	2.1~3.9
Dy	87.4~104.2	1.9~3.1
Ho	86.8~97.9	2.3~3.9
Er	90.7~107.9	2.1~3.6
Tm	87.7~105.9	1.9~2.4
Yb	87.8~91.7	2.1~3.9
Lu	93.6~103.2	2.5~4.5
Sc	87.5~98.9	2.0~3.4

3.5 样品测定

130 份大米中 16 种稀土元素的测定结果如表 5 所示。从表 5 可以看出,大米样品中均含有多多种稀土元素,但含量均较低,其中 Sm 和 Nd 元素相对较高,其次是 Y、Dy、Er、Yb、Eu、Ce 元素,La、Pr、Lu、Gd、Sc、Tb、Ho 元素的含量相对较低,Tm 元素的含量低于检出限,未检出。此外,通过数据可以看出南京、苏州、无锡、常州、镇江抽检的大米中大多数稀土元素含量略高于其他 8 个地区,可能由于这几个地区临近长江边,且降雨量较其他 8 个地区偏多,雨水比较充足,土壤稀松,导致大米对土壤中稀土元素的吸收较好。标准 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[19]中并未对稀土元素进行限量规定,所以不进行结果判定。

4 结 论

本研究的电感耦合等离子体质谱法测定了江苏省不同市区的大米中 16 种稀土元素含量。通过实验数据表明,该方法准确度高、回收率和精密度好,能较好的满足大米中 16 种稀土元素分析测试要求。采用该方法测定 130 份大米样品中均含有多多种稀土元素,且在不同区域其含量略有差别,但含量均较低,此外在今后测定大米中稀土元素时可以重点对 Sm 和 Nd 元素元素进行监督,其次是 Y、Dy、Er、Yb、Eu、Ce 元素,以确保食品的质量安全。

表 5 大米样品中元素的测定结果(μg/kg)
Table 5 Determination results of elements in rice samples (μg/kg)

元素名称	南京	苏州	无锡	常州	镇江	南通	扬州	泰州	盐城	淮安	徐州	连云港	宿迁
Y	4.975	4.963	4.834	4.865	4.521	3.562	4.065	3.356	3.854	3.213	3.315	3.764	3.012
La	1.269	1.134	1.209	1.312	1.076	1.007	1.021	1.014	1.005	1.112	1.045	1.032	1.001
Ce	1.915	1.876	1.765	1.937	1.765	1.342	1.423	1.387	1.323	1.409	1.293	1.252	1.289
Pr	1.368	1.320	1.290	1.421	1.253	1.309	1.300	1.287	1.274	1.297	1.204	1.267	1.278
Nd	9.329	9.345	9.235	9.290	9.083	8.876	8.998	9.067	8.987	8.763	8.953	9.043	8.964
Sm	11.145	11.097	10.986	11.109	11.029	10.956	10.896	10.064	10.962	10.723	10.847	10.932	10.974
Eu	2.612	2.609	2.599	2.611	2.653	2.609	2.598	2.576	2.609	2.591	2.586	2.604	2.591
Gd	0.672	0.654	0.665	0.691	0.653	0.657	0.637	0.630	0.647	0.623	0.633	0.621	0.632
Tb	0.323	0.234	0.213	0.254	0.332	0.205	0.193	0.203	0.195	0.187	0.190	0.184	0.186
Dy	3.507	3.512	3.506	3.476	3.487	3.321	3.330	3.287	3.298	3.214	3.354	3.386	3.251
Ho	0.348	0.351	0.346	0.341	0.354	0.335	0.340	0.339	0.324	0.331	0.337	0.341	0.325
Er	3.483	3.508	3.453	3.467	3.502	3.432	3.441	3.451	3.442	3.437	3.430	3.421	3.413
Tm	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023
Yb	2.935	2.914	2.928	2.942	2.938	2.899	2.901	2.913	2.879	2.911	2.879	2.807	2.834
Lu	1.094	1.076	1.108	1.083	1.089	1.067	1.054	1.068	1.077	1.073	1.064	1.075	1.061
Sc	0.995	0.989	0.990	0.984	0.994	0.987	0.964	0.943	0.962	0.976	0.974	0.984	0.969

参考文献

- [1] 赵敬娟, 黄劲松, 胡玮玮. 六安茶叶稀土元素含量分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(2): 318–323.
Zhao JJ, Huang JS, Hu WW. Content of rare earths elements in Lu'an tea [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(2): 318–323.
- [2] 周文超. 茶叶稀土含量对植物性食品质量安全的影响[J]. 山西农经, 2016, (15): 46.
Zhou WC. Effect of rare earth content of tea on quality and safety of plant food [J]. Shanxi Agric Econ, 2016, (15): 46.
- [3] 骆和东, 王文伟, 王婷婷. 我国茶叶中稀土元素检测技术的研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(12): 2706–2710.
Luo HD, Wang WW, Wang TT. Advances in detection technology of rare earth elements in tea in China [J]. Chin J Health Lab, 2013, 23(12): 2706–2710.
- [4] Thomas PJ, Carpenter D, Boutin C, *et al.* Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species [J]. Chemosphere, 2014, 96: 57–66.
- [5] Wang L, Wang W, Zhou Q, *et al.* Combined effects of lanthanum (III)chloride and acid rain on photosynthetic parameters in rice [J]. Chemosphere, 2014, 112: 355–361.
- [6] 彭传焱, 李大祥, 宛晓春, 等. 茶叶中稀土元素的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(4): 1199–1204.
Peng CY, Li DX, Wan XC, *et al.* Research progress of rare earth element in tea plants [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(4): 1199–1204.
- [7] 朱为方, 徐素琴, 张辉, 等. 稀土区儿童智商调查研究: I. 赣南稀土区生物效应研究[J]. 科学通报, 1996, 41(10): 914–916.
Zhu WF, Xu SQ, Zhang H, *et al.* Intelligence quotient of children in rare earth areas: I. biological effects of rare earth areas in southern Jiangxi province [J]. Chin Sci Bull, 1996, 41(10): 914–916.
- [8] 金秉恩, 吴建军, 肖桂凡. 稀土冶炼作业对女工健康与生殖功能危害的调查[J]. 劳动医学, 1991, 8(4): 17–19.
Jin BE, Wu JJ, Xiao GF. Investigation of the bad effects of rare earth activity on health and reproductive function [J]. J Labor Med, 1991, 8(4): 17–19.
- [9] 冯嘉, 张辉, 朱为方, 等. 稀土高背景区稀土生物学效应研究: I. 轻稀土区人群血液生化指标[J]. 中国稀土学报, 2000, 18(4): 356–359.
Feng J, Zhang H, Zhu WF, *et al.* Bio-effect of rare earths in RE-high background region: I. Some blood biochemical Indices from population resided in light REE district [J]. J Chin Rare Earth Soc, 2000, 18(4): 356–359.
- [10] 赵晨曦, 付志斌, 李锦, 等. 河北省粮食中 16 种稀土元素的残留状况调查[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(10): 3871–3876.
Zhao CX, Fu ZB, Li J, *et al.* Investigate and analysis of 16 rare earth element residues in grain in Hebei province [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(10): 3871–3876.
- [11] 钱聪, 郭启雷. 茶叶中五种稀土元素的测定[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(10): 3238–3242.
Qian C, Guo QL. Determination of 5 sorts of rare earth elements in tea [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(10): 3238–3242.
- [12] 高舸, 张钦龙, 黄志, 等. ICP-MS 法测定粮食中 16 种稀土元素[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(3): 236–239.
Gao G, Zhang QL, Huang Z, *et al.* Determination of 16 rare earth elements in grains by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2012, 24(3): 236–239.
- [13] 刘江辉, 焦红, 谢守新, 等. ICP-MS 同时测定植物性食品中稀土元素的方法研究[J]. 分析实验室, 2007, (12): 52–55.
Liu JH, Jiao H, Xie SX, *et al.* Study on determination of rare earth elements in plant food by ICP-MS [J]. Chin J Anal Lab, 2007, (12): 52–55.
- [14] 许金媛, 熊晓辉, 游京晶, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定面粉食品中的铝含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3784–3787.
Xu JY, Xiong XX, You JJ, *et al.* Determination of aluminum element in flour products by microwave digested-inductively coupled plasma mass [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(14): 3784–3787.
- [15] 许金媛, 熊晓辉, 吴震威, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定饮用纯净水中 24 种金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(11): 4407–4411.
Xu JY, Xiong XX, Wu ZW, *et al.* Determination of 24 kinds of metal elements in purified water by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(11): 4407–4411.
- [16] Vassileva E, Wysocka I, Betti M. Reference measurements for cadmium, copper, mercury, lead, zinc and methyl mercury mass fractions in scallop sample by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Microchem J, 2014, 116: 197–205.
- [17] 鲍会梅. 大米中两种预处理方法对镉测定的影响[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(1): 177–180.
Bao HM. The effect of two pretreatment methods on the determination of cadmium in rice [J]. Food Res Dev, 2016, 37(1): 177–180.
- [18] GB 5009.94-2012 食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定[S].
GB 5009.94-2012 National food safety standard-Determination of rare earth elements in food [S].
- [19] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2017 National food safety standard-Maximum limits for pollutants in food [S].

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



许金媛, 工程师, 主要研究方向为食品分析。
E-mail: Jinyuan_xu@163.com



熊晓辉, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全。
E-mail: xxh@njtech.edu.cn