

电感耦合等离子体质谱法测定猪肝、奶粉和茶叶中 16 种稀土元素

曾海英*, 王家磊, 于 玲, 吕桂方

(山东时进检测服务有限公司, 荣成 264309)

摘 要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)检测食品中稀土元素的分析方法。**方法** 样品加入硝酸浸泡后再加入过氧化氢, 经微波消解处理呈淡黄色澄清透明样液, 采用铟作内标、在氦模式下用 ICP-MS 同时测定 16 种稀土元素的含量。**结果** 所测定的 16 种稀土元素线性相关系数达到 0.999 以上, 方法检出限为 0.00063~0.014 $\mu\text{g/kg}$; 同时采用奶粉和猪肝作为基基本底, 用加标回收评价了该方法的精密度和重现性, 回收率为 80.7%~117%, 相对标准偏差为 0.29%~4.51%; 国家标准物质茶叶 GBW10052 和 GBW10016 的测定值与标准值吻合。**结论** 该方法操作简便快捷, 灵敏度高, 准确度高, 重现性好, 适用于多种类食品样品中稀土元素的检测。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子质谱法; 稀土元素; 食品

Determination of 16 kinds of rare earth elements in pig liver, milk powder and tea by inductively coupled plasma mass spectrometry

ZENG Hai-Ying*, WANG Jia-Lei, YU Ling, LV Gui-Fang

(Shandong Shijin Inspection Service Co., Ltd., Rongcheng 264309, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of rare earth elements in food samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The sample was soaked in nitric acid and then added with hydrogen peroxide. After microwave digestion, the sample solution was light yellow, clear and transparent. Indium was used as the internal standard, and the content of 16 rare earth elements was simultaneously determined by ICP-MS in helium mode. **Results** The linear correlation coefficients of the 16 rare earth elements measured were above 0.999, and the limits of detection of the method were 0.00063~0.014 $\mu\text{g/kg}$. At the same time, taking milk powder and pig liver as the matrix background, and the precision and reproducibility of the method were evaluated by standard recovery. The recovery rates were 80.7%~117%, and the relative standard deviations were 0.29%~4.51%. The measured values of the national standard tea GBW10052 and GBW10016 were consistent with the standard values. **Conclusion** This method is simple and fast, with high sensitivity, high accuracy and good reproducibility, and is suitable for the detection of rare earth elements in many kinds of food samples.

KEY WORDS: microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; rare earth element; food

*通讯作者: 曾海英, 工程师, 主要研究方向为食品安全质量监测。E-mail: 37702021@qq.com

*Corresponding author: ZENG Hai-Ying, Engineer, Shandong Shijin Inspection Service Co., Ltd., Rongcheng 264309, China. E-mail: 37702021@qq.com

1 引言

稀土元素广泛存在于自然界和生物链之中,已被公认为农牧渔业的生长调节剂和工业“维生素”^[1],其对于提高作物产量、改善品质、增强植物的矿质吸收具有现实意义^[2]。目前稀土作为肥料^[3]也已成为许多农作物的有效增产措施。但随着稀土资源的大量开发,稀土元素不可避免地通过各种途径进入环境、食物链及生物体,如动物、植物及生物试样中的稀土含量一般在 $\mu\text{g/kg} \sim \text{mg/kg}$ 级^[4]。有研究表明稀土元素会在人和动物体内的肝、骨中聚积,较难从体内排出^[5,6]。如果被长期低剂量摄入,在肝脏中蓄积,导致肝脏形态和病理组织变化、肝细胞损伤、肝代谢紊乱引起脂肪肝^[7,8];低剂量的硝酸镧在骨中蓄积,会引起骨微结构发生变化^[9]。因此稀土元素中毒成为食品安全的新研究方向。

电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)是目前最有效的超痕量元素的检测手段之一,其主要特点是可以进行多元素同时分析,检出限低,比一般电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)低 2~3 个数量级,用微波消解仪进行消解试样,具有样品消解快、试剂消耗少、空白值低、干扰少、精度高、线性范围宽、简便、快捷的特点,在稀土元素的检测方面得到广泛应用^[10-13]。

茶叶富含茶多酚、生物碱、黄酮和多种微量元素^[14],具有醒脑提神、抗衰老等保健功能,是人们品茶待客的佳品;猪肝营养物质丰富,具有补肝明目、养血、营养保健等作用;奶粉不仅营养全面,而且极易消化吸收,可以增强身体的免疫力和抵抗力。目前检测稀土元素标准方法以及文献多数只针对植物源性食品,关于动物源性食品和加工品的研究较少,鉴于此本研究对食品中茶叶、猪肝、奶粉样品进行微波消解前处理后,优化 ICP-MS 仪器测定条件,用内标克服仪器信号漂移及样品基体效应的影响,建立采用 ICP-MS 同时测定食品中 16 种元素 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y 的方法,实现对不同类食品中稀土元素的准确测定,为猪肝、奶粉和茶叶样品中的稀土元素的检测提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂与样品

Agilent7700X 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司);MARS Xpress 微波消解仪(美国 CEM 公司);GM-200 刀式研磨仪(德国莱驰公司);PR2242H 分析天平(奥豪斯仪器常州有限公司);BR6000 电热鼓风干燥箱(美国 Thermo 公司);KQ-500B 台式超声波清洗器(欧莱

博公司)。

16 种稀土元素贮备液:含 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y(浓度 100 mg/L,国家标准物质中心);内标贮备液:Rh、In、Re (10 $\mu\text{g/mL}$, 美国 Agilent 公司);仪器调谐液(1.0 ng/mL ^7Li 、 ^{89}Y 、 ^{140}Ce and ^{205}Tl , 美国 Agilent 公司);65%硝酸分析级(德国默克股份两合公司);30%双氧水(分析纯,烟台市双双化工有限公司);娃哈哈饮用纯净水(生产地址为杭州经济开发区 M-10-1-13)。

茶叶标准物质 GBW10052 与 GBW10016:国家标准物质研究中心;新鲜猪肝和奶粉:荣成市场采购。

2.2 标准系列制备

混合标准使用溶液:用 16 种混合稀土元素贮备液:含 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y(浓度 100 mg/L),用硝酸溶液逐级稀释至浓度为 0.2 mg/L 的元素混合标准使用溶液。

混合标准工作溶液:取适量元素混合标准使用溶液,用硝酸溶液配制成浓度为 0、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列。亦可依据样品中稀土元素浓度适当调节标准系列浓度范围。

内标溶液:取适量内标贮备液(10 $\mu\text{g/mL}$),用硝酸溶液(5:95, V:V)稀释 10 倍,浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.3 样品前处理

茶叶为干粉标准物质,直接称样。猪肝样品室温解冻,在每一块上取出可食部分,用四分法分成 2 份,一份留样(>100 g),另一份切细后用研磨仪粉碎混匀供分析用(>100 g),装于食品级塑料袋中, -18°C 以下保存。奶粉样品,使用圆锥四分法(堆成圆锥体-压成扁平圆形-划两条交叉直线分成四等份-取对角部分)缩分成 2 份,一份留样,另一份供测试用。在样品制备过程中应注意试样不受到污染。消解罐均泡酸缸 24 h 或进行微波热清洗,用自来水反复冲洗后,用娃哈哈水冲洗 3 次。

干粉试样称取 0.2~0.3 g(精确至 0.0001 g),猪肝试样称取 0.5 g(精确至 0.0001 g)。将试样置于消解罐中,用移液管移取 5 mL 硝酸,加到消解罐中,注意移液管不得与消解罐接触。盖上消解罐内盖,进行浸泡预消解 1 h,再加入 2 mL 的双氧水,盖上消解罐外盖。将消解罐插入微波消解仪的转盘保护套中,将转盘安装于微波消解仪中,打开电源,在控制面板上设定消解时间和温度,进行程序升温,整个过程约 2 h。消解完毕,将消解罐从保护套中取出放置到消解架子上,将消解罐置于通风橱中,待温度降至室温,缓缓拧开外盖,注意此时有酸雾冒出,拿掉内盖后用纯净水定容至 50 mL,混合均匀,待测;同时做试剂空白。

3 结果与分析

3.1 条件优化

针对奶粉、猪肝和茶叶样品, 选择了不同的温度对试样进行微波消解, 根据观察消解后样液呈现现象的比较, 确定样品最佳消化条件, 详情见表 1。在 175 °C 和 180 °C 时消解后样液不能达到澄清透明效果, 185 °C 和 190 °C 能够满足要求, 为了延长消解罐的使用寿命, 最终选择 185 °C、15 min 为微波消解仪设置的温度和时间条件, 详见表 2。

用 1 μg/L 的调谐液(⁷Li、⁸⁹Y、¹⁴⁰Ce 和 ²⁰⁵Tl)对仪器进行 Autotune 调谐, 通过对矩管位置、透镜、电子倍增管等的调谐使仪器灵敏度、双电荷和氧化物得到结果详见表 3。

3.2 线性回归方程及检出限

在上述实验条件检测下, 16 种稀土元素在 0~20 μg/L 的浓度范围内线性关系良好^[15], 相关系数均大于 0.9998, 灵敏度很高, 根据检出限=3σ/K(K—工作曲线斜率; σ—空白溶液 11 次测量的标准偏差值), 检出限为 0.00063~0.014 μg/kg, 如表 4。

3.3 回收率结果

用本底值较低的奶粉和猪肝样品打底, 向称量好的样品中分别添加混合标准溶液 0.1、0.2、1 μg/kg 3 个水平的待测元素, 按方法操作步骤, 每个水平平行测定 6 次, 扣除样品空白后, 得到实测值并计算回收率。进行 3 水平的 16 种稀土元素加标回收测定结果见表 5, 满足实际检测需要。

表 1 不同温度消解溶液消解效果的比较
Table 1 Comparison of solution digestion effects at different temperatures

175 °C	180 °C	185 °C	190 °C
新鲜猪肝消解液澄清透明	新鲜猪肝消解液澄清透明	新鲜猪肝消解液澄清透明	新鲜猪肝消解液澄清透明
茶叶消解液微黄色	茶叶消解液澄清透明	茶叶消解液澄清透明	茶叶消解液澄清透明
奶粉消解液黄色浑浊	奶粉消解液淡黄色, 微浑浊	奶粉消解液澄清透明	奶粉消解液澄清透明

表 2 微波消解参考条件
Table 2 Reference conditions of microwave digestion

阶段	坡道时间/min	控制温度/°C	恒温时间/min
1	08:00	130	01:00
2	07:00	160	10:00
3	15:00	185	15:00

表 3 ICP-MS 仪器条件
Table 3 ICP-MS instrument conditions

主机		Agilent 7700X ICP-MS	
功率	1550 W	采样深度	7.0 mm
等离子体气流量	15 L/min	采集模式	He
重复次数	3	检测方式	自动
载气流速	1.08 L/min	在线内标	In=1.0 mg/L
仪器调谐液	1.0 ng/mL 的 ⁷ Li、 ⁸⁹ Y、 ¹⁴⁰ Ce 和 ²⁰⁵ Tl	调谐参数	灵敏度: ⁵⁹ Co: 7978, ⁸⁹ Y: 6940, ²⁰⁵ Tl: 9730
氧化物	156/140: 1.274%	双电荷	70/140: 2.741%

注: In(115)作为各元素内标。调谐完成后, 保存并打印调谐报告。

表 4 标准曲线及检出限
Table 4 Standard Curve and detection limit

检测项目	线性回归方程	相关性系数 r	检出限/($\mu\text{g/kg}$)
^{45}Sc	$Y=0.0064X+8.6299\times10^{-4}$	0.9999	0.01406
^{89}Y	$Y=0.0151X+1.8252\times10^{-4}$	0.9999	0.001405
^{139}La	$Y=0.0156X+2.4285\times10^{-4}$	1.0000	0.001906
^{140}Ce	$Y=0.0146X+6.7209\times10^{-4}$	1.0000	0.004057
^{141}Pr	$Y=0.0179X+5.2337\times10^{-5}$	1.0000	0.0006251
^{146}Nd	$Y=0.0030X+3.0176\times10^{-5}$	1.0000	0.0007298
^{147}Sm	$Y=0.0026X+8.0245\times10^{-6}$	1.0000	0.001753
^{153}Eu	$Y=0.0091X+8.5894\times10^{-5}$	1.0000	0.002255
^{157}Gd	$Y=0.0036X+2.2540\times10^{-5}$	0.9998	0.003968
^{159}Tb	$Y=0.0169X+3.0374\times10^{-5}$	0.9999	0.0001283
^{163}Dy	$Y=0.0041X+5.9481\times10^{-6}$	0.9999	0.0001271
^{165}Ho	$Y=0.0159X+3.9096\times10^{-6}$	1.0000	0.0002066
^{166}Er	$Y=0.0053X+3.9209\times10^{-6}$	0.9999	0.0005765
^{169}Tm	$Y=0.0161X+2.6036\times10^{-6}$	0.9999	0.0002151
^{172}Yb	$Y=0.0036X+2.7866\times10^{-6}$	0.9999	0.0007829
^{175}Lu	$Y=0.0166X+2.1799\times10^{-5}$	1.0000	0.0003627

表 5 添加回收率及标准偏差($n=6$)
Table 5 Addition recoveries and standard deviations($n=6$)

名称	加标浓度/($\mu\text{g/kg}$)	平均回收率/%(奶粉)	相对标准偏差/%(奶粉)	平均回收率/%(猪肝)	相对标准偏差/%(猪肝)
Sc	0.1	80.7	3.84	83.2	3.55
	0.2	88.5	2.81	82.1	3.28
	1.0	94.6	1.45	85.6	3.87
Y	0.1	103	2.15	83.7	3.22
	0.2	90.2	0.42	82.4	1.07
	1.0	103	0.62	90.5	2.15
La	0.1	102	2.75	105	2.15
	0.2	104	1.37	104	1.97
	1.0	104	0.36	98.2	1.46
Ce	0.1	107	2.05	107	2.35
	0.2	109	1.59	101	1.03
	1.0	104	0.78	104	1.86
Pr	0.1	106	1.98	103	2.89
	0.2	105	1.97	105	2.35
	1.0	104	0.99	98	0.82

续表 5					
名称	加标浓度/($\mu\text{g/kg}$)	平均回收率/%(奶粉)	相对标准偏差/%(奶粉)	平均回收率/%(猪肝)	相对标准偏差/%(猪肝)
Nd	0.1	104	3.26	109	1.66
	0.2	99.6	1.97	105	1.02
	1.0	101	0.29	97.1	0.98
Sm	0.1	108	4.51	104	2.11
	0.2	110	3.19	99.3	1.97
	1.0	105	0.94	102	0.94
Eu	0.1	99.5	1.31	103	3.15
	0.2	107	1.69	104	2.67
	1.0	104	1.06	98.7	2.19
Gd	0.1	99.5	1.36	101	1.24
	0.2	107	1.75	102	1.99
	1.0	104	1.27	106	0.45
Tb	0.1	103	1.84	107	3.21
	0.2	107	0.62	109	2.46
	1.0	105	0.59	101	1.55
Dy	0.1	108	2.95	106	2.99
	0.2	110	2.06	110	2.05
	1.0	105	0.92	103	1.13
Ho	0.1	105	1.79	104	2.56
	0.2	108	1.31	116	2.43
	1.0	106	1.17	108	2.01
Er	0.1	104	2.80	112	3.14
	0.2	108	1.36	109	2.87
	1.0	106	0.58	99.2	1.59
Tm	0.1	105	2.05	103	2.88
	0.2	108	0.67	112	2.45
	1.0	106	0.91	105	1.74
Yb	0.1	105	2.28	117	2.15
	0.2	110	2.46	105	2.22
	1.0	106	1.04	102	1.46
Lu	0.1	105	1.65	109	2.47
	0.2	108	1.03	113	1.98
	1.0	107	1.45	102	1.06

3.4 实际样品检测

按照所建立的实验方法分别测定了猪肝、奶粉和茶叶标准参考物质绿茶 GBW10052 与 GBW10016, 参考物质测

定值均在标准值范围内, 检测结果的准确性满足要求。通过猪肝和奶粉中微量稀土元素的检测, 可以评估稀土污染和食用安全性, 结果见表 6。

表 6 标准物质测定值与标准值对比表
Table 6 Comparison of standard material measured value and standard value

元素	测定值/(μg/kg)		标准值/(μg/kg)		测定值/(μg/kg)	测定值/(μg/kg)
	GBW10052	GBW10016	GBW10052	GBW10016	猪肝	奶粉
La	578	265	540±40	250±20	0.98	1.88
Ce	835	420	810±30	390±50	0.59	1.17
Pr	86	39	93±8	42±4	0.41	0.41
Nd	380	160	350±40	150±20	0.29	1.56
Sm	58	26	66±10	29±3	0.02	0.35
Eu	27	7.8	22±6	6.7±1.4	0.01	0.40
Gd	79	35	76±11	31±5	0.07	0.28
Tb	12.5	3.9	11.4±1.9	4.5±0.7	0.007	0.036
Dy	71	30	65±7	25±6	0.005	0.61
Ho	15	6.5	13±2	5.4±1.2	0.055	0.05
Er	43	17	37±6	14±4	未检出	0.27
Tm	6.5	3.2	5.9±1.1	2.6±1	0.002	0.01
Yb	42	19	38±5	18±4	未检出	0.11
Lu	7	3.5	6.2±0.9	3.0±0.8	0.01	0.03
Y	540	255	520±30	230±30	0.44	4.2
Sc	68	21	70	23	8.3	102

4 结 论

本研究选择微波消解进行样品前处理、ICP-MS 法作为分析手段,优化了微波消解与 ICP-MS 的条件,采用氦气碰撞池技术及内标进行干扰校正,测定的标准参考物质以及加标回收实验结果满意,表明本研究确定的方法可检测基质范围广、快速准确、灵敏度高、检出限低、回收率高,适合对茶叶、奶粉和猪肝中 16 种稀土元素的测定。下一步,将加大食品样品数量及种类的选择,以了解食品中所含稀土元素含量,为食品安全提供参考数据。

参考文献

[1] 方能虎,何有昭,赵贵文. 稀土元素的植物生理作用研究进展[J]. 稀土, 1998, 19(5): 66-70.
Fang NH, He YZ, Zhao GW. Research progress of rare earth elements in plant physiology [J]. Rare Earths, 1998, 19(5): 66-70.
[2] 魏幼璋. 稀土在农业中应用的生理学基础[J]. 植物营养与肥料学报, 2000, 6(4): 464-470.
Wei YZ. Physiological basis of the application of rare earth elements in agriculture [J]. J Plant Nutr Fertil, 2000, 6(4): 464-470.
[3] Germund T. Rare earth elements in soil and plant systems-a review [J]. Plant Soil, 2004, 267(1-2): 191-206.
[4] 林立,陈光,陈玉红. 电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中 16 种稀土

元素[J]. 环境化学, 2007, 26(4): 555-557.
Lin L, Chen G, Chen YH. Determination of 16 rare earth elements in tea by Inductively coupled plasma mass spectrum [J]. Environ Chem, 2007, 26(4): 555-557.
[5] 曾江萍, 吴良英, 吴彦涛, 等. 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定桃中稀土元素及其分布[J]. 广东微量元素科学, 2015, 22(1): 1-6.
Zeng JP, Wu LY, Wu YT, et al. Determination of rare earth elements and their distribution in peach by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Micronutrient, 2015, 22(1): 1-6.
[6] 方燕, 吕月宾, 王炳旭. ICP-MS 法同时测定水源水中 17 种稀土元素[J]. 城镇供水, 2013, (5): 39-40.
Fang Y, Lv YB, Wang BX. Determination of 17 rare earth elements in source water by ICP-MS. [J]. Town Water Supply, 2013, (5): 39-40
[7] 刘帅帅, 李辉, 王旻. 国内对茶叶中稀土元素的研究进展[J]. 茶叶通讯, 2010, 37(4): 18-22.
Liu SS, Li Y, Wang M. Research progress on the content of Rare earths element in tea [J]. Tea Commun, 2010, 37(4): 18-22.
[8] 欧阳珮珊, 吴惠刚, 黄诚, 等. 微波消解 ICP-MS 法测定豆类中 16 种稀土元素[J]. 现代预防医学, 2019, 46(11): 2036-2039.
Ouyang PP, Wu HG, Hang C, et al. Determination of 16 rare earth elements in beans by ICP-MS with microwave digestion [J]. Mod Prev Med, 2019, 46(11): 2036-2039.
[9] 郝利铭, 姜文华, 董智勇, 等. 混合稀土常乐对肾脏超微结构的影响[J]. 陕西医学杂志, 2006, (7): 771-772, 913.
Hao LM, Jiang WH, Dong ZY, et al. Effect of mixed rare earth changle on

- ultrastructure of kidney [J]. Shaanxi Med J, 2006, (7): 771-772, 913.
- [10] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理及应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005.
- Li B, Yang HX. Principles and applications of inductively coupled plasma mass spectrometry [M]. Beijing: Geology Press, 2005.
- [11] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- Liu HS, Shao HX. Principles and applications of inductively coupled plasma mass spectrometry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [12] 陆剑华, 范晓明, 黄雪影, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定红糖中痕量稀土元素[J]. 甘蔗糖业, 2018, (1): 45-49.
- Lu JH, Fan XM, Huang XY, *et al.* Determination of trace rare earth elements in brown sugar by inductively coupled plasma [J]. Sugar Cane Ind, 2018, (1): 45-49.
- [13] 刘江晖, 焦红, 谢守新. ICP-MS 同时测定植物性食品中稀土元素的方法研究[J]. 分析试验室, 2007, 26(12): 52-55.
- Liu JH, Jiao H, Xie SX. Simultaneous determination of rare earth elements in plant foods by ICP-MS [J]. Chin Anal Lab, 2007, 26(12): 52-55.
- [14] 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. Research progress on determination of rare earth elements in tea in China [J]. Chin J Health Technol, 2013, 23(12): 2706-2710.
- [15] 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 plant food [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



曾海英, 工程师, 主要研究方向为食品安全质量监测。

E-mail: 37702021@qq.com