

电感耦合等离子体质谱法 测定枸杞中 16 种稀土元素

连思雨^{1,2}, 张紫娟¹, 谢瑜杰¹, 胡雪艳¹, 范春林¹, 陈 辉^{1,*}

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176;

2. 山东农业大学食品科学与工程学院, 山东泰安 271018)

摘要:建立了微波消解-电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)测定枸杞中 16 种稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 和 Sc)含量的分析方法。采用微波消解对枸杞样品进行前处理,应用 ICP-MS 进行测定,以 Rh 为内标元素对定量结果进行校正。结果表明,该方法线性相关系数大于 0.9999,方法检出限范围为 0.009~0.821 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限范围为 0.030~2.736 $\mu\text{g}/\text{kg}$,加标回收率($n=6$)为 86.0%~108.6%,相对标准偏差(RSD)为 1.25%~9.14%。选择国家标准物质胡萝卜(GSBW10047)验证方法的可靠性,待测元素测定值与标准值基本一致。该方法具有简单、快速、灵敏、准确、线性范围宽等特点。

关键词:枸杞,稀土元素,微波消解,电感耦合等离子质谱法

Determination of Sixteen Rare Elements in *Lycium barbarum* L. by Microwave Digestion Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LIAN Si-yu^{1,2}, ZHANG Zi-juan¹, XIE Yu-jie¹, HU Xue-yan¹, FAN Chun-lin¹, CHEN Hui^{1,*}

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China;

2. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China)

Abstract: To establish a method for the determination of sixteen rare elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y and Sc) in *Lycium barbarum* L., microwave digestion was used for pretreatment and ICP-MS for determination. Rh was used as internal standard to correct the quantitative results. The results showed that the linear correlation was more than 0.9999, the detection limit was between 0.009~0.821 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the limit of quantitation was between 0.030~2.736 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recovery ($n=6$) was ranged from 86.0% to 108.6% and the relative standard deviation ranged 1.25%~9.14%. The national standard substance carrot (GSBW10047) was selected to verify the reliability of the method. The measured values of the rare elements were basically within the allowable range of the standard values. The method was simple, rapid, sensitive, wide linear range.

Key words: *Lycium barbarum* L.; rare earth elements; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

中图分类号: TS255.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2020)10-0250-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020.10.041

引文格式: 连思雨, 张紫娟, 谢瑜杰, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定枸杞中 16 种稀土元素[J]. 食品工业科技, 2020, 41(10): 250-253.

枸杞为野生资源,属茄科枸杞属落叶灌木,自上世纪 60 年代开始广泛种植^[1]。枸杞营养成分丰富,含有多糖、类胡萝卜素、甜菜碱、抗坏血酸、总酚、总黄酮及微量元素等^[2]成分,是生活中常见的药食两用的滋补佳品。近几年来,枸杞所具有的抗氧化、抗衰老、增强人体免疫力、抗癌抗肿瘤、降血糖血脂、保护神经、滋阴润肺、明目清热等功效逐渐被开发利用^[3-4]。

枸杞中微量元素作为营养成分的一部分,其测定方法受到了广泛关注^[5-6]。主要包括原子吸收

法^[7-8]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[9-10]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[11-13]。但是,目前有关测定枸杞中稀土元素的方法却鲜有报道。

稀土元素是公认的新型元素和高科技战略元素,在医药、环境、石油、化工、冶金、陶瓷、纺织、玻璃、永磁材料等众多领域有着广泛的应用^[14-16]。稀土元素因其浓度不同,对人体健康也存在着不同的影响。例如低浓度的稀土元素具有良好的抗凝血作

收稿日期: 2019-07-29

作者简介: 连思雨(1996-),女,硕士研究生,研究方向:食品安全检测, E-mail: 1184833350@qq.com。

* 通讯作者: 陈辉(1984-),男,博士,副研究员,研究方向:食品安全研究, E-mail: ciquichen@163.com。

基金项目: 特色高值农产品产地判别技术研究(2017YFF0211302)。

用,而高浓度稀土元素会导致人体受孕率降低,使人体肝脏受损,并对人体健康存在潜在威胁^[17-18]。因此有关测定食品中稀土元素方法的研究逐渐增多。例如,林易晨等^[19]应用 ICP-AES 测定柑橘中稀土元素,冯新忠等^[20]应用 ICP-MS 测定红枣中稀土元素含量, Cao 等^[21]、秦慷妮等^[22]、李文玉^[23]、赵敬娟等^[24]均应用 ICP-MS 测定不同茶叶中稀土元素含量,本文旨在应用 ICP-MS 建立枸杞中稀土元素的测定方法。

本文以青海枸杞为研究对象,采用微波消解对其进行前处理,首次应用 ICP-MS 建立了精确测定枸杞中 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 和 Sc 16 种稀土元素的方法,旨为今后研究枸杞及类似物质中稀土元素含量提供方法依据。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

浓硝酸(HNO₃)、双氧水(H₂O₂) MOS 级,北京化学试剂研究所;元素标准曲线各点由稀土元素标准储备液、调谐液(用 5% HNO₃ 稀释成 1 μg/L) 10 μg/L, Agilent Technologie; 内标液 由 1000 mg/L Rh 标准液用 5% HNO₃ 稀释成 1 mg/L;超纯水(18.2 MΩ·cm) Milli-Q 超纯水系统所制,用于定容;青海诺木红枸杞 青海都兰县;国家标准物质胡萝卜(GSBW10047) 地球物理地球化学勘查研究所。

Agilent 7700x 电感耦合等离子-质谱仪 Agilent Technologies; CEM MARS 微波消解仪 美国 CEM 公司;超微量天平 梅特勒-托列多仪器上海有限公司;Milli-Q 超纯水系统 Millproe, Bedford, MA;多功能料理机 九阳股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制 精密吸取稀土元素标准储备液(10 μg/mL)用 5% (V/V) HNO₃ (MOS1 级) 逐级稀释,配制成元素总浓度为 0.5、1、5、10、50、100 μg/L 的系列标准工作溶液。

1.2.2 样品制备 枸杞置于 65 ℃ 烘箱中加热 24 h, 冷却后用料理机粉碎至粉末状态,过 60 目筛后,装入 100 mL 样品瓶备用。

用电子天平准确称量 0.2000 g 枸杞样品,精确到 0.0001 g,于硝酸消解后洁净干燥的聚四氟乙烯消解罐中,加入 5 mL 浓硝酸在室温下过夜,次日再加入 2 mL 双氧水,反应 20~30 min 后,旋上消解盖后放入微波消解仪中按设定的消解程序(见表 1)进行消解。

表 1 微波消解枸杞的工作参数

Table 1 Conditions for microwave digestion of *Lycium barbarum* L.

程序 编码	最大功率 (W)	爬行时间 (min)	控制温度 (℃)	保持时间 (min)
1	1600	10	120	5
2	1600	5	180	5

消解完成后,冷却至室温,取出密封聚四氟乙烯消解罐,旋松盖子放气,然后将消解液转移至 50 mL 离心管中,以少量超纯水洗涤消解罐 3 次,洗涤液并

入离心管中,定容至刻度线,混匀。同时做试剂空白试验进行对照。

1.2.3 仪器测定条件 用调谐液调谐, ICP-MS 测定条件均由仪器全自动调谐优化给出,满足实验要求的灵敏度、背景、氧化物、双电荷和稳定性等多项指标,具体参数见表 2。

表 2 ICP-MS 工作条件

Table 2 The operating conditions of ICP-MS

工作参数	设定值
射频功率(W)	1550
射频电压(V)	1.66
载气流量(L/min)	1.00
采样深度(mm)	7.0
蠕动泵采集样品时转速(rps)	0.1
雾室温度(℃)	2
氦气流量(mL/min)	4.3
重复次数	3
内标	Rh

1.3 数据处理

采用 ICP-MS 自带的数据分析软件 Mass Hunter (Version B.01.01) 进行数据处理和分析。

2 结果和分析

2.1 干扰消除

目前 ICP-MS 存在的干扰主要包括质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰包括同量异位素重叠干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰及双电荷离子干扰。

2.1.1 同量异位素干扰 在仪器设定方法时选择对于所测定的所有稀土元素选择干扰较少、丰度较高的质量数。为了排除干扰,除 Sm、Gd、Dy 分别选择质量数为 147、157、163,其余元素均选择丰度最高的质量数。

2.1.2 多原子离子干扰 多原子离子干扰是 ICP-MS 中最严重的干扰类型,是由两个或者更多原子结合的短寿命的复合离子,包括难熔氧化物干扰。

多原子离子大都以氧化物、氢氧化物、氢化物等形式存在, Ar、O、H 是占优势的离子,采用冷却雾室减少等离子体中的水蒸气的量,采用高纯度氦气排除干扰;选用 HNO₃ 作为基体,可以避免对 Sc 产生的离子干扰;选用 He 碰撞模式,破坏多原子离子结构,可以消除绝大多数多原子离子干扰,同时测定 CeO/Ce 的比率查看仪器的氧化物干扰水平。氧是以水蒸气和雾化器产生的气溶胶雾滴的形式进入等离子体的,氧化物产率与雾化器流速和 RF 功率有很大关系,适当增大 RF 功率,降低载气流速,调整等离子体采样的横纵向深度,让样品在等离子体中的滞留时间增加,使样品完全解离;轻稀土元素的氧化物干扰严重影响重稀土元素的测定,但目前使用的 ICP-MS 通常都能够大幅度降低氧化物干扰。

2.1.3 双电荷离子干扰 正常情况下,双电荷离子的产率都较低。

2.2 标准曲线、检出限和定量限

对元素配制混合标准溶液系列进行测定,结果

表3 分析方法相关参数测定结果

Table 3 Determination results of relevant parameters in analytical method

元素	线性回归方程	相关系数	检出限(μg/kg)	定量限(μg/kg)
La	$y = 0.0128x + 1.6648 \times 10^{-5}$	1.0000	0.267	0.889
Ce	$y = 0.0014x + 4.2272 \times 10^{-5}$	1.0000	0.745	2.484
Pr	$y = 0.0159x + 6.1669 \times 10^{-6}$	1.0000	0.090	0.299
Nd	$y = 0.0030x + 3.0327 \times 10^{-6}$	1.0000	0.405	1.350
Sm	$y = 0.0026x + 4.6237 \times 10^{-7}$	1.0000	0.093	0.311
Eu	$y = 0.0099x + 2.7754 \times 10^{-6}$	1.0000	0.025	0.084
Gd	$y = 0.0038x + 2.4299 \times 10^{-6}$	1.0000	0.821	2.736
Tb	$y = 0.0217x + 2.5820 \times 10^{-5}$	1.0000	0.022	0.075
Dy	$y = 0.0055x + 18540 \times 10^{-6}$	1.0000	0.060	0.201
Ho	$y = 0.0218x + 4.0039 \times 10^{-6}$	1.0000	0.014	0.046
Er	$y = 0.0075x + 1.7967 \times 10^{-6}$	1.0000	0.039	0.131
Tm	$y = 0.0232x + 5.2231 \times 10^{-6}$	1.0000	0.009	0.030
Yb	$y = 0.0054x + 1.1719 \times 10^{-6}$	1.0000	0.037	0.124
Lu	$y = 0.0181x + 2.0028 \times 10^{-5}$	0.9999	0.010	0.034
Y	$y = 0.0054x + 3.8510 \times 10^{-6}$	1.0000	0.314	1.047
Sc	$y = 0.0010x + 1.5695 \times 10^{-5}$	1.0000	0.575	1.917

见表3。由表3可知,16种稀土元素的标准曲线相关系数大于均0.9999。方法检出限按空白溶液测定值标准偏差的3倍计算,范围为0.009~0.821 μg/kg,定量限则按空白溶液测定值标准偏差的10倍计算,范围为0.030~2.736 μg/kg。

2.3 方法的回收率和精密度

在样品中加入0.5 μg/kg的混合元素标准溶液,为了验证方法的准确性,按照本文的方法进行消解检测,结果如表4所示。本研究进行6次平行试验,确定16种稀土元素的加标回收率范围为86.0%~108.6%,相对标准偏差(RSD)范围为1.25%~9.14%,具有良好的回收率和精密度。

表4 样品回收率及精密度结果

Table 4 Recovery and precision of samples

元素	本底值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	回收率(%)	RSD(%)
La	4.16	4.63	93.7	9.14
Ce	8.00	8.49	98.2	6.36
Pr	0.85	1.34	98.1	9.03
Nd	3.10	3.64	108.6	8.34
Sm	0.61	1.14	105.4	4.65
Eu	0.29	0.77	95.8	7.15
Gd	2.04	2.53	97.2	1.25
Tb	<LOQ	0.51	96.1	6.82
Dy	0.37	0.88	102.3	8.35
Ho	<LOQ	0.53	100.3	1.27
Er	0.16	0.66	101.4	2.69
Tm	<LOQ	0.45	86.0	6.28
Yb	0.17	0.62	91.1	5.13
Lu	<LOQ	0.46	86.0	6.41
Y	2.84	3.38	107.6	8.22
Sc	2.29	2.78	98.2	4.25

2.4 标准物质方法学考察

按照建立的实验方法测定了国家标准物质胡萝卜(GSBW10047)中稀土元素含量,通过对比给定值与测定值的差异,对方法进行考察,除Yb稍有差距,标物中其他稀土元素的测定值与标准物质给定值基本一致,RSD≤8.14%。测定结果见表5。

表5 标准物质分析和精密度测定结果(n=6)

Table 5 Analysis of certified reference materials and the results of determination precision(n=6)

元素	标准值(μg/kg)	测定值(μg/kg)	RSD(%)
La	114 ± 24	92.37 ± 0.38	0.18
Ce	177 ± 38	153.68 ± 0.7	3.54
Pr	21 ± 3	22.72 ± 0.09	3.25
Nd	79 ± 9	37.69 ± 0.63	0.39
Sm	14.3 ± 2.3	14.32 ± 0.18	8.14
Eu	7.6 ± 2.3	9.87 ± 0.36	2.42
Gd	14.5 ± 2.8	14.39 ± 0.26	0.65
Tb	2.1 ± 0.5	1.50 ± 0.15	0.20
Dy	11.0 ± 1.4	11.09 ± 0.45	3.30
Ho	2.0 ± 0.2	2.00 ± 0.08	0.97
Er	5.6 ± 0.6	5.25 ± 0.17	2.37
Tm	0.83 ± 0.14	0.85 ± 0.12	6.58
Yb	5.5 ± 0.8	2.25 ± 0.17	6.84
Lu	(0.8)	0.84 ± 0.21	1.61
Y	90 ± 20	74.39 ± 2.50	0.97
Sc	(32.0)	39.01 ± 1.20	1.97

注:()表示参考值,来自标准物质认定证书。

2.5 实际样品测定

应用所建立的稀土元素的分析方法,随机选取青海都兰县香日德镇、宗加镇不同样点采集的枸杞样品进行测定,结果如表6所示。结果显示,青海都兰县不同地区枸杞稀土元素含量有较大差别,其中1

号枸杞样品 Sm、Nd、Pr、Ce、La 等 5 种稀土元素的含量明显高于其他 5 个地区,且 Ce 元素含量最高为 94.92 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其余 5 个样品稀土元素含量差别不大。

表 6 实际样品测定($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 6 Actual determination of samples($\mu\text{g}/\text{kg}$)

元素	1	2	3	4	5	6
La	44.45	11.25	10.91	9.41	6.80	6.63
Ce	94.92	23.26	21.78	20.15	14.05	13.66
Pr	10.07	2.76	2.65	2.64	1.74	1.51
Nd	33.41	10.66	9.50	9.22	6.10	5.76
Sm	5.60	2.24	2.00	1.93	1.28	1.17
Eu	0.56	0.50	0.73	0.69	0.44	0.33
Gd	5.03	2.32	4.60	3.90	4.14	0.98
Tb	0.50	0.38	0.60	0.70	0.31	0.19
Dy	1.89	1.27	1.28	1.40	0.90	0.75
Ho	0.29	0.26	0.44	0.49	0.25	0.13
Er	0.74	0.60	0.75	0.81	0.47	0.36
Tm	0.10	0.13	0.31	0.37	0.14	0.06
Yb	0.46	0.48	0.64	0.66	0.38	0.32
Lu	0.09	0.15	0.45	0.50	0.20	0.09
Y	6.92	5.77	5.69	5.83	4.50	4.36
Sc	4.21	3.56	4.50	3.16	2.72	21.01

3 结论

本文首次建立了采用 5 mL 浓硝酸、2 mL 双氧水进行微波消解,电感耦合等离子体质谱法测定枸杞中 16 种稀土元素的方法,与电感耦合等离子体质谱法测红枣及茶叶中的稀土元素相比,本方法精密度、检出限及回收率等无显著差异。具有快速准确、线性范围宽、精密度好、准确度高等特点,可为枸杞中稀土元素的测定方法研究提供参考依据。

参考文献

[1] 周杨.枸杞产地及品种变迁的研究[A]//中国商品学会.第四届中国中药商品学术大会暨中药鉴定学科教学改革与教材建设研讨会论文集[C]//北京:中国商品学会,2015:5.
[2] 魏雪松,王海洋,孙智轩,等.宁夏枸杞化学成分及其药理活性研究进展[J].中成药,2018,40(11):2513-2520.
[3] Lou L, Chen G, Zhong B, et al. *Lycium barbarum* polysaccharide induced apoptosis and inhibited proliferation in infantile hemangioma endothelial cells via down-regulation of PI3K/AKT signaling pathway [J]. Bioscience Reports, 2019, 39(8):BSR20191182.
[4] 萨仁其木格.枸杞在临床医学中的应用价值[J].大家健康:学术版,2015,9(1):29.
[5] Silvestre A N N D M, Seimi F O L C, Naozuka N J. Elemental analysis of goji berries using axially and radially viewed inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Spectroscopy, 2015, 30(1):26-30.

[6] 王益民,张莉莉,张筱文,等.原子吸收法测定枸杞子矿物质元素的三种前处理方法比较[J].光谱学与光谱分析,2017,37(3):914-918.
[7] 马玲,孔星芸,刘红.原子吸收光谱法测定黑果枸杞中十三种微量元素[J].中国卫生检验杂志,2002(1):52-53.
[8] 高向阳,王银娟,卢彬.微波消解-连续光源原子吸收法快速顺序测定枸杞果中的 6 种金属元素[J].食品科学,2011,32(16):229-232.
[9] 郑永军,孔波,赵斌.微波消解/等离子体发射光谱法测定宁夏枸杞中的多元素[J].广东微量元素科学,2005(2):42-44.
[10] 赵丽莉,李爱华,辛国省,等.微波密闭消解 ICP-AES 法测定宁夏枸杞中矿物元素[J].安徽农业科学,2012,40(5):2648-2650.
[11] 李莉.ICP-MS 测定野生黑果枸杞中的 15 种微量元素含量[J].光谱实验室,2013,30(5):2260-2263.
[12] 王彩艳,张艳.ICP-MS 测定枸杞中 12 种重金属元素[J].食品研究与开发,2012,33(11):148-150.
[13] 庞靖,刘峰,仲娜.微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定枸杞中 19 种元素[J].中国卫生检验杂志,2008(5):837-838.
[14] 张倩,张亚如.稀土材料的应用及发展[J].科技风,2019(12):135.
[15] 周迅,刘林,叶永红.应用稀土元素识别地下水污染源-以南通某污染场地为例[J].安全与环境工程,2017,24(5):60-67.
[16] 吴存,梁敏洁,廖海洪,等.稀土元素在医用镁合金中应用的研究进展[J].热加工工艺,2018,47(18):15-17.
[17] 金妹兰,黄益宗,胡莹,等.江西典型稀土矿区土壤和农作物中稀土元素含量及其健康风险评价[J].环境科学学报,2014,34(12):3084-3093.
[18] 宫雪鸿,许秀举,王海英,等.稀土地域野生枸杞叶茶营养成分及稀土元素含量分析[J].现代预防医学,2005(9):1031-1032.
[19] 林易晨,陈成柳.ICP-AES 法测定柑桔类食品中的 5 种稀土元素[J].福建轻纺,2019(5):40-43.
[20] 冯新忠.电感耦合等离子体质谱法同时检测红枣中铅、砷、镉、汞、铜、锌和 16 种稀土元素[J].化学分析计量,2018,27(1):72-76.
[21] Cao X, Zhao G, Yin M, et al. Determination of ultratrace rare earth elements in tea by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion and AG50W-x8 cation exchange chromatography [J]. Analyst, 1998, 123(5):1115-1119.
[22] 秦妮妮,黄俊杰,秦翠芸.微波消解-ICP-MS 法测定桂花茶中 15 种稀土元素[J].轻工科技,2017,33(3):107-108.
[23] 李文玉.代用茶稀土元素含量检测的研究[D].南宁:广西大学,2017.
[24] 赵敬娟,黄劲松,胡炜玮.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.