

# ICP-MS 测定植物性食品中稀土元素

## ICPMS-100

**摘要：**参考《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》，使用岛津 ICPMS-2030 测定了玉米、大米、小麦、圆白菜、豆角、苹果和茶叶等多种植物性食品中 16 种稀土元素。试验结果表明，该方法各元素方法检出限为 1.19~543 ng/kg，测定值与标准物质结果一致，适用于植物性食品中稀土元素的快速分析测定。

**关键词：**ICP-MS 植物性食品 稀土元素

化学元素周期表中镧系元素——镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)以及与镧系元素密切相关的元素钇(Y)和钪(Sc)称为稀土元素(Rare Earth Elements, REE)。

除钷元素外,其它 16 种元素广泛存在于自然界中。稀土元素具有独特的物理化学性质,农业应用中具有促进种子萌发、提高种子发芽率,增强作物光合作用、作物增产等作用,我国从 20 世纪 90 年代开始推广稀土肥料,施入土壤、叶面喷肥等。稀土元素在农业生产中的应用扩大,导致其在土壤、植物和水体之间迁移,分布浓度含量较高。

稀土元素可能具有环境蓄积性、生殖和免疫毒性、生物吸收与富集等特性。出于健康安全考虑,卫生部 1991 年出台了《GB 13107-1991 植物性食品中稀土限量卫生标准》,后被整合至食品国家安全标准《GB

2762-2005 食品中污染物限量》。由于稀土元素在强制性食品安全标准中的限定要求,执行中的检测方法成为关注焦点。在《GB/T 5009.94-2003 植物性食品中稀土的测定》使用分光光度三波长法检测镧、铈、镨、钕、钐等五种稀土元素氧化物含量,作为稀土元素总量。在其修订版本《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》中,方法变更为 ICP-MS,要求检测钪、钇、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镱等 16 种稀土元素。检测方法改变及其在实际应用尤其是茶叶领域中的一些争议和争论,最终在食品中污染物限量标准 2017 版本中删除了稀土限量要求。

ICP-MS 作为高灵敏度、多元素快速分析的无机质谱技术,是痕量、超痕量元素分析的主要手段。本文使用 ICP-MS 分析了玉米、大米、小麦、圆白菜、豆角、苹果和茶叶等多种植物性食品中稀土元素含量。

## 实验部分

### 1.1 仪器

微波消解仪,天平,岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪。

### 1.2 仪器分析条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 1。

表 1 ICP-MS 分析条件

参 数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.5 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同轴
雾化室	旋流雾化室	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

## 样品的预处理

准确称取 0.500 g 样品于微波消解罐中，加入 6 mL HNO<sub>3</sub>、2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，加盖预消解 1h 后微波消解，升温程序见表 2。消解结束冷却后用少量水冲洗内盖，转移至 50 mL 离心管中，纯水定容至 25 g。

表 2 微波消解升温程序

步骤	控制温度 (°C)	升温时间 (min)	恒温时间 (min)
1	120	5	5
2	150	5	10
3	190	5	20

## 结果讨论

### 3.1 标准曲线和检出限

用 1% HNO<sub>3</sub> 将稀土元素混合标准溶液稀释为 0、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 μg/L 的标准序列；部分元素标准曲线如图 1 所示。连续测定空白计算检出限 (DL)，仪器检出限 (IDL) 和方法检出限 (MDL) 结果见表 3，各元素方法检出限为 1.19~543 ng/kg。

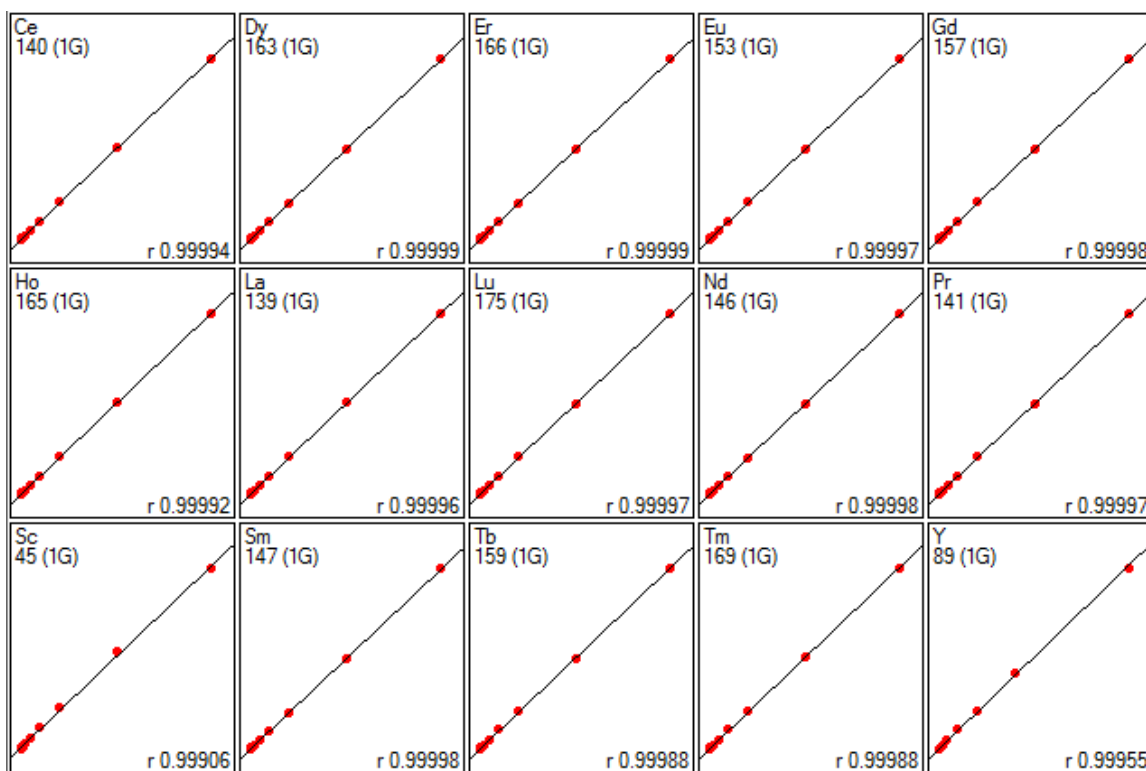


图 1 部分元素标准曲线

表 3 元素检出限

编号	元素	质量数	内标	相关系数	IDL (ng/L)	MDL (ng/kg)
1	Ce	140	<sup>103</sup> Rh	0.99994	0.07	3.33
2	Dy	163	<sup>185</sup> Re	0.99999	0.25	12.5
3	Er	166	<sup>185</sup> Re	0.99999	0.04	2.24
4	Eu	153	<sup>185</sup> Re	0.99997	0.09	4.38
5	Gd	157	<sup>185</sup> Re	0.99998	0.07	3.71
6	Ho	165	<sup>185</sup> Re	0.99992	0.04	1.76
7	La	139	<sup>103</sup> Rh	0.99996	0.34	17.0
8	Lu	175	<sup>185</sup> Re	0.99997	0.04	1.96
9	Nd	146	<sup>185</sup> Re	0.99998	0.68	34.0
10	Pr	141	<sup>103</sup> Rh	0.99997	0.10	5.13
11	Sc	45	<sup>72</sup> Ge	0.99906	10.9	543
12	Sm	147	<sup>185</sup> Re	0.99998	0.36	17.9
13	Tb	159	<sup>185</sup> Re	0.99988	0.01	0.62
14	Tm	169	<sup>185</sup> Re	0.99988	0.02	1.19
15	Y	89	<sup>72</sup> Ge	0.99955	0.32	16.0
16	Yb	172	<sup>185</sup> Re	0.99999	0.15	7.50

### 3.2 样品结果

取玉米、小麦、圆白菜、豆角、苹果标准物质和市售大米、茶叶，按照前处理程序处理后进样测定，测定结果见表 4，结果与标准物质标准值基本一致。

表4 植物性食品中稀土元素含量测试结果 (平均值 ±SD, n=3, 单位 μg/kg)

元素	质量数	玉米 (GSB-3)		圆白菜 (GSB-5)		苹果 (GSB-10)		豆角 (GSB-12)		小麦 (GSB-24)		茶叶	大米
		测定结果	标准值	测定结果	标准值	测定结果	标准值	测定结果	标准值	测定结果	标准值	测定结果	测定结果
Ce	140	115±1.5	120±20	45±1.1	44±4	22.9±0.4	25±5	336±1.5	350±70	15.6±0.3	13.0±2.4	111±6	16.4±0.5
Dy	163	3.02±0.17	3.2±0.8	2.18±0.06	2.6±0.7	0.72±0.01	1.1	22.9±1.5	23±3	0.83±0.02	0.9±0.2	8.35±0.25	0.58±0.01
Er	166	1.73±0.13	1.7±0.4	1.23±0.02	1.4	0.43±0.02	0.65	12.0±0.7	12±2	0.46±0.02	0.5±0.1	5.63±0.13	0.33±0.01
Eu	153	0.51±0.14	0.6	0.85±0.03	3.6	0.27±0.02	0.7	7.06±0.09	7.2±1.5	0.26±0.02	0.45±0.14	1.85±0.09	0.16
Gd	157	2.93±0.12	4.3±0.9	2.39±0.01	3.1±0.5	0.79±0.01	0.95±0.22	27.9±1.0	28±3	1.08±0.05	1.1±0.2	8.73±0.23	0.65±0.02
Ho	165	0.71±0.15	0.66±0.15	0.45±0.01	0.5	0.15±0.01	0.25	4.51±0.25	4.5±0.7	0.18	0.20±0.05	1.88±0.04	0.13
La	139	47.2±0.6	57±6	21.0±0.1	24±3	10.2±0.2	14±4	164±1	170±30	7.25±0.15	8.1±1.4	65.3±2.3	5.58±0.13
Lu	175	0.35±0.15	0.21	0.20±0.01	0.16	0.07±0.01	-	1.62±0.12	1.77±0.24	0.07	0.07	0.94±0.04	0.04
Nd	146	19.0±0.2	22±4	14.9±0.2	15±2	6.65±0.1	6	165±0.4	140±30	6.03±0.08	6.0±1.2	44.0±1.8	3.35
Pr	141	6.80±0.25	7±1	4.34±0.06	4.0±0.6	1.81±0.07	1.8±0.3	40.0±0.3	38±5	1.67±0.04	1.4±0.2	12.6±0.2	1.07±0.02
Sc	45	2.93	3.5±0.9	10.6±0.9	7	2.53±0.18	-	85.5±1.5	67±14	12.2±1.2	4	13.6±1.2	104±5
Sm	147	2.92±0.10	3.2±0.5	2.72±0.10	3.2±0.7	0.90±0.02	1.5±0.5	33.3±0.9	29±4	1.18±0.01	1.06±0.10	8.45±0.30	0.63±0.01
Tb	159	0.62±0.15	0.73±0.24	0.37±0.01	0.5	0.13	-	4.03±0.24	4.1±0.5	0.15	0.17±0.05	1.36±0.03	0.10±0.01
Tm	169	0.25	0.27	0.19±0.01	0.23	0.07	0.12	1.71±0.11	1.8±0.3	0.07	0.12±0.04	0.92±0.02	0.05
Y	89	18.0±0.2	21±4	13.6±0.4	15±2	7.90±0.25	8±2	141±2	155±17	97.3±0.8	100±20	62.8±0.8	2190±10
Yb	172	1.60±0.14	1.6±0.2	1.14	1.4±0.4	0.41±0.01	0.66	10.2±0.8	11±2	0.42±0.01	0.48±0.12	5.88±0.13	0.31±0.01

## 结论

参考食品安全国家标准《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》，使用岛津 ICPMS-2030 测定了玉米、大米、小麦、圆白菜、豆角、苹果和茶叶等不同植物性食品中稀土元素。该方法灵敏度高，适用于植物性食品中稀土元素的同时、快速测定。