

Simultaneous Determination of 16 Rare Earth in Pine Pollen by ICP-MS

Zhenhua Peng, Hua Niu, Xuezhong Zhang, Hongkun Zhu, Fan Yang, Shixing Wang*, Xiaoqing Yin

Yunnan Institute of Quality Inspection and Supervision, Kunming
Email: *179653767@qq.com

Received: Dec. 25th, 2012; revised: Jan. 9th, 2013; accepted: Jan. 17th, 2013

Abstract: Objective: A method for rapid digestion and simultaneous detection of rare earth elements in Pine pollen was established. **Methods:** Rare earth elements in Pine pollen were digested by microwave digestion system and determined by ICP-MS. In was used as the internal standard. **Result:** The method was simple, rapid, accurate and highly sensitive. The correlative coefficient of the calibration curves was over 0.9990, the recovery factor was from 90.1% to 108.1% and the relative standard was from 0.9% to 8.6% for all the analyzed elements. **Conclusions:** The rare earth elements in Pine pollen can be simultaneously determined by ICP-MS.

Keywords: ICP-MS; Rare Earth Elements; Pine Pollen

ICP-MS 同时测定松花粉中 16 种稀土元素

彭珍华, 牛 华, 张学忠, 祝红昆, 杨 凡, 王仕兴*, 尹晓庆

云南省产品质量监督检验研究院, 昆明
Email: *179653767@qq.com

收稿日期: 2012 年 12 月 25 日; 修回日期: 2013 年 1 月 9 日; 录用日期: 2013 年 1 月 17 日

摘 要: **目的:** 建立一种快速消解并同时测定松花粉中稀土元素的方法。 **方法:** 采用微波消解样品。选择 In 作内标, 电感耦合等离子体质谱法测定松花粉中稀土元素。 **结果:** 方法简便、快速、准确, 灵敏度高。对于所测元素, 校准曲线的相关系数 > 0.9990, 回收率范围为 90.1%~108.1%, 相对标准偏差 0.9%~8.6%。 **结论:** 松花粉中稀土元素含量可用 ICP-MS 测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱; 稀土元素; 松花粉

1. 引言

松花粉是中国医学宝库中的药食兼用花粉品种。作为中国传统药材, 其药食兼用的历史已逾数千年, 民间更是以其神奇的功效被奉为“仙药”, 松花粉也是我国的“特产食品”其营养价值极高。大量文献报导, 其保健价值极高, 有降高血脂^[1]、高血糖和糖尿病预防^[2]; 延缓衰老^[3]; 调节胃肠功能紊乱^[4]; 护肝^[5]; 预防前列腺增生^[6], 调节免疫功能等作用^[7]。

云南松花粉含有多种有益于人体健康的物质。除蛋白质、脂肪、糖类、氨基酸外, 还含有丰富的多种维生素以及过氧化氢酶、超氧歧化酶、核酸、黄酮等生物活性物质, 此外还含有钾、磷、镁、锌、硒等多种微量元素和有机酸, 所含物质达 20 余种之多^[8]。

稀土具有独特的物理、化学性质, 在生产上应用广泛, 被喻为农牧渔业的“生长调节剂”和工业“维生素”^[9]。但研究表明, 长期低剂量摄入稀土元素可导致肝脏形态和病理组织变化、肝细胞损伤、肝代谢紊乱引起的脂肪肝; 高于量的农用稀土能通过胎盘屏

*通讯作者。

障引起肝细胞和发育中的红细胞 DNA 损伤^[10]。

稀土在工农业生产各方面的应用日益广泛，它们进入生物圈后对人类健康的影响颇受人们重视。预报和诊断某些疾病，补充某些微量元素以达到增强体质，或治疗某些疾病的目的等，已成为生命科学、医学和环境科学的重要研究领域^[11]。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术发展迅速，已广泛应用于生物、医学、食品等样品的痕量测定^[12]。

ICP-MS 具有高灵敏度、快速、多元素同时分析的能力^[13]，本研究将常规溶样技术与 ICP-MS 分析手段相结合，采用内标法分析样品中 16 个稀土元素，并对检出限、精密度及准确度进行了评价。本研究首次采用电感耦合等离子体质谱仪针对松花粉进行稀土含量的质量安全现状调查研究，这不但可以为光谱分析应用于松花粉中稀土含量的检测提供数据，还可以考察质量安全现状，了解产品中稀土的残留现状。

2. 实验部分

2.1. 仪器及操作参数

820 型等离子体质谱仪(德国,布鲁克公司),功率: 1.4 kW, 泵速: 5 rpm, 稳定延迟: 5 s, 等离子气流量: 18.00 L/min, 辅助气流量: 1.80 L/min, 护套气流量: 0.03 L/min, 雾化气流量: 1.01 L/min, 一次读数的重复扫描数: 20, 样品读数: 3, 雾化器温度: 3.00 度, 样品导入延迟: 40 s, 扫描时间: 391 m/sec, 单次读数时间: 7.81 sec。

2.2. 试剂

各元素的标准贮备溶液: 光谱纯试剂配制各单个稀土元素标准贮备液(质量浓度为 1 mg/mL)然后用贮备液配制成的 1 μ g/mL 混合标准溶液, 再稀释至所需质量浓度的工作液(0.5 ng/mL, 1 ng/mL, 2 ng/mL, 5 ng/mL, 10 ng/mL); 内标的标准贮备液: 1 mg/mL 标准贮备液, 用贮备液配制成 5 ng/mL 的内标工作液; 硝酸、双氧水(优级纯), 超纯水。

2.3. 样品的处理方法

对已“破壁”处理后并提取、精制加工的的云南松花粉样品进行干燥^[14], 称取 0.5 g 样品置聚四氟乙烯消化罐内加入 6 mL 硝酸和 4 mL 双氧水, 密盖。

功率设定为 1000 W, 分 5 个阶段阶梯升温微波消解^[15]: 温度 60 $^{\circ}$ C, 5 min; 温度 90 $^{\circ}$ C, 5 min; 温度 120 $^{\circ}$ C, 30 min; 温度 150 $^{\circ}$ C, 5 min; 然后排风使蒸气冷凝。冷却后取出转移入 50 ml 三角瓶, 在电热板上赶酸, 转移入 10 ml 容量瓶, 用高纯水定容至刻度。样品和空白采用同样方式消解, 每种样品和方法空白一式 3 份。

2.4. 测定方法

按照仪器标准操作步骤进行仪器操作条件的调试^[16], 选择仪器最佳操作条件后, 按照 ICP-MS 的分析运行顺序, 依次测定试剂空白、校准标准溶液、样品方法空白溶液、样品溶液平行、样样品加标溶液, 最后进行计算和数据处理。

3. 结果与讨论

3.1. 微波消解条件的选择

本试验比较了硝酸和硝酸、过氧化氢两种消解液, 结果表明, 同等的微波条件下, 在两种消解液的体积比为 6:4 的时候消化效果为理想。

消解温度过低, 反应速度慢, 消解时间长; 若消解温度过高, 反应剧烈而使消化罐压力过大, 易引起消化罐泄漏, 影响消解效果。本试验在消解过程采用梯度升温的方式, 使消化罐内样品在低温消解过程产生的氮、碳、氧气体的反应有缓冲时间, 不致使消化罐内压力过大, 再做进一步消解, 得到满意的效果。

3.2. 同位素和校正方程

ICP-MS 属多道质谱仪, 应用内标法作定量分析, 可补偿基体组成、燃气及助燃气流量、表面张力、吸入速度等因素变动所造成的误差, 提高精密度。测定同位素的选择, 以选择同位素的最大丰度值为原则, 尽量避免选用多原子干扰和同量异位素重叠的同位素。分析元素同位素为: ^{45}Sc 、 ^{89}Y 、 ^{139}La 、 ^{140}Ce 、 ^{141}Pr 、 ^{146}Nd 、 ^{147}Sm 、 ^{153}Eu 、 ^{157}Gd 、 ^{159}Tb 、 ^{163}Dy 、 ^{164}Ho 、 ^{166}Er 、 ^{169}Tm 、 ^{172}Yb 、 ^{175}Lu 16 种元素。采用 In 作内标元素校正系统以改善分析信号的动态漂移。若出现质量数干扰时, 采用仪器软件由计算机按修正方程自动修正。Eu 元素校正方程采用: $[^{153}\text{Eu}] = [151] - [\text{Ba}(135)\text{O}/\text{Ba}(135)] \cdot [135]$ 。式中 $[\text{Ba}(135)\text{O}/\text{Ba}(135)]$ 为氧化物比,

[151]、[135]分别为质量数 151 和 135 处的质谱的信号强度 CPS。

3.3. 记忆干扰

记忆效应主要由于 ICP 炬管、取样锥、雾化室、泵管和进样管吸附过量分析物的挥发引起的。采用增加冲洗时间或彻底清洗进样系统可解决记忆干扰。

3.4. 校准曲线、精密度和检出限

在上述工作条件下测试校准溶液。采用过原点的方式绘制曲线, 得到各元素校准曲线的相关系数。样品溶液按本方法重复测定 11 次求出标准差 σ , 计算各个分析元素的检出限和定量限, 结果见表 1。

3.5. 样品分析

按照本分析方法, 对松花粉中无机元素的含量进行测定, 结果均令人满意。结果见表 1。

3.6. 准确度

在样品中加入已知量的标准溶液后做回收试验, 结果列于表 2, 结果表明方法准确度达到 91.0%~111.0%。

Table 1. The detection limit, quantitative limit and precision of the analysis method

表 1. 分析方法的检出限、定量限及精密度

元素	m/z	检出限(3 σ) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限(10 σ) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	样品	
				测定值 (ng/kg)	RSD(%)
Sc	45	0.06	0.2	140.41	3.0
Y	89	0.03	0.1	33.50	6.2
La	139	0.03	0.1	42.61	6.7
Ce	140	0.02	0.07	85.36	3.5
Pr	141	0.02	0.07	16.07	1.2
Nd	146	0.04	0.13	52.93	0.9
Sm	147	0.06	0.2	15.10	8.6
Eu	153	0.01	0.03	15.50	2.0
Gd	157	0.05	0.17	16.77	5.6
Tb	159	0.01	0.03	31.27	4.5
Dy	163	0.02	0.07	15.13	2.7
Ho	164	0.01	0.03	11.83	2.7
Er	166	0.01	0.03	13.63	5.9
Tm	169	0.005	0.02	10.47	1.0
Yb	172	0.004	0.01	16.37	3.3
Lu	175	0.01	0.03	8.10	5.4

Table 2. The labeled recovery of the analysis method
表 2. 分析方法的加标回收率

元素	加入量 (ng/mL)	样品测得量(ng/mL)				加标测得量 (ng/mL)	回收率 (%)
		1	2	3	平均值		
Sc	10	7.41	6.89	6.7	7.02	16.1	94.6
Y	10	1.52	1.67	1.83	1.67	12.3	105.4
La	10	2.06	2.35	1.98	2.13	12.9	106.3
Ce	10	4.32	4.43	4.06	4.27	15.1	105.8
Pr	10	0.79	0.81	0.81	0.80	9.9	91.7
Nd	10	2.69	2.61	2.64	2.65	13.6	107.5
Sm	10	0.76	0.83	0.67	0.75	9.7	90.2
Eu	10	0.78	0.79	0.75	0.77	10.3	95.6
Gd	10	0.83	0.90	0.78	0.84	9.8	90.4
Tb	10	1.59	1.64	1.46	1.56	12.5	108.1
Dy	10	0.74	0.79	0.74	0.76	9.7	90.1
Ho	10	0.59	0.61	0.57	0.59	11.3	106.7
Er	10	0.69	0.72	0.62	0.68	9.8	91.8
Tm	10	0.53	0.52	0.51	0.52	10	95.1
Yb	10	0.76	0.85	0.83	0.82	10.2	94.3
Lu	10	0.41	0.43	0.37	0.40	9.9	95.2

4. 小结

本研究探讨了电感耦合等离子体质谱法测定植物性食品 - 松花粉中 16 种稀土元素的方法, 本方法质谱图简单, 选择性和灵敏度好, 定量准确。对于本次测定元素的回收率为 90.1%~108.1%, 相对标准偏差(RSD%)为 0.9%~8.6%, 结果令人满意。本法具有操作简便、省时和准确性、精确性良好等特点, 适用于植物性食品中稀土元素的测定。回收试验证明本文介绍的样品制备方法是可靠的。

参考文献 (References)

- [1] 樊柏林, 王护民, 宋毅, 田辉, 李新兰. 破壁松花粉对高脂血症人群降血脂作用的观察[J]. 职业与健康, 2006, 22(22): 2012-2014.
- [2] 潘小玲. 破壁松花粉有降低血糖功能的作用[J]. 中国医院药学杂志, 2006, 6: 72-73.
- [3] 赵立新, 喻陆. 松花粉抗衰老作用的实验研究[J]. 第一军医大学, 2004, 32(2): 74-76.
- [4] 何晓燕, 孙雪圆, 于智洋. 松花粉的有效成分及药理作用[J]. 东北林业大学学报, 2007, 35(9): 78-80.
- [5] 谢惠萍, 陈琼瑶, 蒋中仁, 欧世萍, 刘以农, 葛宇杰, 卢润生. 松花粉对酒精性肝损伤的保护功能研究[J]. 中国现代医药杂志, 2008, 10(4): 47-49.

- [6] 赵霖, 丛涛, 鲍善芬, 陈贵堂. 新资源食品松花粉预防前列腺增生的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(4): 313-316.
- [7] 张墩, 竹剑平. 破壁松花粉对调节免疫功能的影响[J]. 中国医院药学杂志, 2006, 5: 67-68.
- [8] 范国栋, 刘嘉宝, 冯武. 云南松花粉精粉及其加工产品的成分分析及评价[J]. 云南林业科技, 2002, 3: 86-89.
- [9] 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.
- [10] 陈祖义, 朱旭东. 稀土元素的肝脏蓄积性及毒性危害[J]. 家畜生态学报, 2009, 30(4): 98-102.
- [11] 童迎东, 刘晶磊, 章新泉等. 电感耦合等离子体质谱法测定绿色食品中 15 种稀土元素[J]. 分析科学学报, 2005, 21(3): 345-346.
- [12] 梁旭霞, 杜达安, 梁春穗等. ICP-MS 同时测定植物性食物中 15 种稀土元素[J]. 华南预防医学, 2007, 33(3): 12-15.
- [13] 刘江晖, 周华. ICP-MS 法同时测定食品中 8 种微量有害元素的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(1): 2-4.
- [14] 廖晴, 李承业, 潘竞海等. 药食兼用植物玛咖引种植品质分析及品种抗寒性比较[J]. 新疆农业科学, 2011, 48(3): 493-497.
- [15] 石玉平, 王永宁. 微波消解 ICP-MS 法测定油菜蜂花粉咀嚼片中 12 种元素[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(2): 220-222.
- [16] 林新花, 洪瑞申. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-Mass)同时测定菊花中多种微量元素[J]. 中国食品添加剂, 2012, 2: 210-213.