

团 体 标 准

T/STEI 0006—2024

党参等食药物质中稀土元素的测定方法 电感耦合等离子体质谱法

Determination of rare-earth in food and pharmaceutical substances such as
Codonopsis inductively coupled plasma mass spectrometry

2024-04-12 发布

2024-07-01 实施

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由山东省微量元素科学研究会提出并组织实施。

本文件由山东省微量元素科学研究会归口。

本文件起草单位：山东省疾病预防控制中心、青岛市疾病预防控制中心、烟台市疾病预防控制中心。

本标准主要起草人员：李蔚、陈芳芳、李凤华、郑凤家、王林、焦燕妮、于红卫、张晓瑜

党参等食药物质中稀土元素的测定方法

电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本文件规定了党参、杜仲叶、黄芪、天麻、山茱萸、肉苁蓉、灵芝、西洋参、铁皮石斛等9种食药物质中17种稀土元素测定的电感耦合等离子体质谱法的原理、试剂与仪器设备、分析步骤、结果计算与表述、精密度等。

本文件适用于党参、肉苁蓉、铁皮石斛、西洋参、黄芪、灵芝、山茱萸、天麻、杜仲叶等9种食药物质中镧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、钪Sc、钇Y17种稀土元素的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 食药物质

指传统作为食品，且列入《中华人民共和国药典》的物质。

4 缩略语

4.1 ICP-MS: 电感耦合等离子体质谱仪。

5 方法原理

试样经消解后，由电感耦合等离子体质谱仪测定，以稀土元素特征质量数（质荷比， m/z ）定性，采用外标法，以待测稀土元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量分析。

6 试剂与材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682规定的一级水。

6.1 试剂

6.1.1 水：GB/T 6682 规定的一级水。

6.1.2 硝酸（HNO₃）：优级纯或更高纯度。

6.1.3 氩气（Ar）：高纯氩气（≥99.995%）或液氩。

6.1.4 氦气（He）：氦气（≥99.995%）。

6.2 试剂配制

硝酸溶液（体积分数为2%）：取20 mL硝酸，用水稀释至1000 mL。

6.3 标准品

6.3.1 稀土元素储备液（1 μg/mL）（Sc、Y、La、Ce、Pr、Pm、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu），采用单元素或多元素有证标准物质。

6.3.2 内标储备液（1 μg/mL）（Rh、In、Re、Ge），采用单元素或多元素有证标准物质。

6.4 标准溶液配制

6.4.1 稀土元素混合标准使用溶液（100 ng/mL）：取适量 Sc、Y、La、Ce、Pr、Pm、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的单元素或多元素有证标准物质，用硝酸溶液（体积分数为2%）稀释至浓度为 100.0 μg/L 的元素混合标准使用溶液。

6.4.2 标准曲线工作液：取适量元素混合标准使用溶液，用硝酸溶液（体积分数为2%）配制成浓度为 0 μg/L、0.05 μg/L、0.10 μg/L、0.50 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L 的标准系列。

注：根据样品消解溶液中稀土元素质量浓度水平，适当调节标准系列浓度范围。

6.4.3 内标使用液：取适量内标单元素或多元素标准贮备液，用硝酸溶液（体积分数为2%）稀释成合适浓度的内标使用液。由于不同仪器采用的蠕动泵管内径有所不同，样液混合后的内标元素参考浓度范围为 25 μg/L~100 μg/L，低质量数元素可以适当提高使用液浓度。

6.5 仪器和设备

6.5.1 高速粉碎机。

6.5.2 天平：感量为 0.1 mg 和 1 mg。

6.5.3 容量瓶：规格为 10mL、25mL、50mL、1000mL。

6.5.4 高压密闭微波消解系统，配有聚四氟乙烯高压消解罐。

6.5.5 赶酸仪：可调式控温，精度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

6.5.6 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）。

7 分析步骤

7.1 试样预处理

取适量样品，必要时洗净、晾干，经高速粉碎机粉碎，混匀，备用。

7.2 试样消解

称取 0.2 g~0.5 g（精确到 0.001 g或0.0001 g）于高压消解罐中，加入 6 mL HNO_3 ，旋紧罐盖，放置 1 h，按照微波消解仪的标准操作步骤进行消解（消解条件参见附录A 表 A.1）。冷却后取出，缓慢打开罐盖排气，将高压消解罐放入赶酸仪上，于 140°C 赶酸。消解罐取出放冷，将消化液转移至10 mL 容量瓶中，用水洗涤消解罐3次，洗液合并于容量瓶中并用纯水定容至刻度，混匀备用；按同样方法制备样品空白。

7.3 ICP-MS 参考条件

根据各自仪器响应强度，在调谐仪器达到测定要求后，编辑测定方法及选择各待测元素同位素钪（ ^{45}Sc ）、钇（ ^{89}Y ）、镧（ ^{139}La ）、铈（ ^{140}Ce ）、镨（ ^{141}Pr ）、钷（ ^{145}Pm ）、钕（ ^{146}Nd ）、钐（ ^{147}Sm ）、铕（ ^{153}Eu ）、钆（ ^{157}Gd ）、铽（ ^{159}Tb ）、镝（ ^{163}Dy ）、铥（ ^{165}Ho ）、铒（ ^{166}Er ）、铥（ ^{169}Tm ）、镱（ ^{172}Yb ）、镥（ ^{175}Lu ），在线引入内标使用溶液，根据待测元素的性质选择相应的内标元素，采用 KED 模式进行分析，仪器操作参考条件参见附录 A 表 A.2。

7.4 标准曲线、检出限及定量限

将标准系列工作液分别注入电感耦合等离子质谱仪中，测定相应的信号响应值，以标准工作液的浓度为横坐标，以待测稀土元素与所选内标元素响应信号值的比值为纵坐标，绘制标准曲线。各元素的检出限及定量限参见附录 C。

7.5 试样溶液的测定

将空白溶液和试样溶液注入电感耦合等离子质谱仪中，测定待测元素和内标元素的信号响应值，根据标准曲线得到消解液中待测元素的浓度。

8 结果计算与表述

试样中第 i 个稀土元素含量按照式 (1) 计算：

$$X_i = \frac{(C_i - C_{i0}) \times V}{m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X_i —— 样品中第 i 个稀土元素含量，单位为毫克每千克 (mg/kg) ；
- C_i —— 试样溶液中第 i 个稀土元素的测定值，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$) ；
- C_{i0} —— 空白试样溶液中第 i 个稀土元素的测定值，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$) ；
- V —— 样品消化液定容体积，单位为毫升 (mL)；
- m —— 样品称样量，单位为克 (g)；
- 1000 —— 单位转换。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留 3 位有效数字。

注：若分析结果需要以氧化物含量表示，则参见附录 B，将各元素含量乘以换算系数 F。

9 精密度

样品中的钐、铈、镧、铈、钕等稀土元素含量大于 $10 \mu\text{g/kg}$ 时，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%，样品中稀土元素含量小于 $10 \mu\text{g/kg}$ 时，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

附录 A

样品测定参考条件

A.1 微波消解参考条件见表 A.1

表 A.1 微波消解参考条件

步骤	控制温度℃	升温时间min	恒温时间min
1	120	5	5
2	150	5	10
3	190	5	20

A.2 电感耦合等离子体质谱仪操作参考条件见表 A.2

表 A.2 电感耦合等离子体质谱仪操作参考条件

仪器参数	数值	仪器参数	数值
射频功率	1550W	雾化器	同心雾化器
等离子体气流量	14L/min	采集模式	跳峰
辅助气流量	0.8 L/min	测定点数	3
载气流量	1.0 L/min	采样锥/截取锥	镍锥
雾化室温度	2.7 ℃	重复次数	3

附录 B

稀土元素氧化物的换算系数

B.1 稀土元素及其常见氧化物，各元素换算为氧化物的换算系数，见表 B.1。

表 B.1 稀土元素及其常见氧化物，各元素换算为氧化物的换算系数

元素A	原子量M	氧化物AmOn	分子量M	M	换算系数F
Sc	44.96	Sc ₂ O ₃	137.9	2	1.534
Y	88.91	Y ₂ O ₃	225.8	2	1.270
La	138.9	La ₂ O ₃	325.8	2	1.173
Ce	140.1	CeO ₂	172.1	1	1.228
Pr	140.9	Pr ₆ O ₁₁	1021.4	6	1.208
Nd	144.2	Nd ₂ O ₃	336.4	2	1.166
Sm	150.4	Sm ₂ O ₃	348.8	2	1.160
Eu	152.0	Eu ₂ O ₃	352.0	2	1.158
Gd	157.3	Gd ₂ O ₃	362.6	2	1.153
Tb	158.9	Tb ₄ O ₇	747.6	4	1.176
Dy	162.5	Dy ₂ O ₃	373.0	2	1.148
Ho	164.9	Ho ₂ O ₃	377.8	2	1.146
Er	167.3	Er ₂ O ₃	382.6	2	1.143
Tm	168.9	Tm ₂ O ₃	385.8	2	1.142
Yb	173.0	Yb ₂ O ₃	394.0	2	1.139
Lu	175.0	Lu ₂ O ₃	398.0	2	1.137

注：各元素换算为氧化物的换算系数F

$$F = M_{[AmOn]} / (m * M_{[A]})$$

式中：

A-----稀土元素；

M_[A] -----稀土元素原子量；

M_[AmOn] -----稀土氧化物分子量；

m-----稀土氧化物分子式中稀土元素的摩尔系数。

附录 C

(资料性)

C.1 固体样品以0.5g，定容体积至10mL计算，本方法各元素的检出限和定量限见表C.1

表 C.1 各元素的检出限、定量限

元素	检出限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)	元素	检出限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)
Sc	0.6	1.8	Gd	0.1	0.3
Y	0.3	0.9	Tb	0.06	0.18
La	0.4	1.2	Dy	0.08	0.24
Ce	0.3	0.9	Ho	0.03	0.1
Pr	0.2	0.6	Er	0.06	0.18
Pm	0.2	0.6	Tm	0.03	0.1
Nd	0.2	0.6	Yb	0.06	0.18
Sm	0.2	0.6	Lu	0.03	0.1
Eu	0.06	0.18			