

# 基于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定玛卡中16种稀土元素

杨 凡\*, 谭建林

云南省产品质量监督检验研究院/国家热带农副产品质量监督检验中心, 云南 昆明  
Email: \*13888197978@163.com

收稿日期: 2021年6月8日; 录用日期: 2021年7月29日; 发布日期: 2021年8月9日

---

## 摘 要

随着人们生活水平的提高和对健康饮食意识的与日俱增, 玛卡作为一种新资源保健食品, 得到越来越多的关注和青睐。本文基于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法、梯度升温密闭式微波消解法等技术平台, 对玛卡中16种稀土元素进行同时测定, 为下一步玛卡质量的规范化及其中无机元素的研究奠定一定的基础。

## 关键词

玛卡, 稀土元素, 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法

---

# Simultaneous Determination of 16 Rare Earth Elements in Maka by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

Fan Yang\*, Jianlin Tan

Yunnan Institute of Product Quality Supervision & Inspection, National Agricultural and Sideline Products Quality Supervision and Inspection Center, Kunming Yunnan  
Email: \*13888197978@163.com

Received: Jun. 8<sup>th</sup>, 2021; accepted: Jul. 29<sup>th</sup>, 2021; published: Aug. 9<sup>th</sup>, 2021

---

## Abstract

With the improvement of people's living conditions and the consciousness of healthy diet of Maca grow with each passing day, as a new resource of healthy food, get more and more attention and

\*通讯作者。

favor. This thesis is the research on analysis of test methods for determination of 16 rare earth elements in Maca, Based on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), for next quality standardization and the inorganic elements lay certain foundation in Maca.

## Keywords

Maca, Rare Earth Elements, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

玛卡(Maca)是一种药食两用的十字花科植物,原来主要生长在南美秘鲁安第斯山脉附近的高海拔地区,数千年来被当地印加人看做是安地斯山神赐的礼物并将其用做补药,被称之为秘鲁当地的人参[1]。玛卡具有能增加人的体力、增强人的耐力以及人体抵抗疲劳的功效,还可以提高人类以及动物的性能力和生育能力。正是因为玛卡有此神奇的功效,印加人就靠着长期食用来补充能量,使得个个体强壮,并建立了空前绝后的印加大帝国。因此玛卡日益受到国际上的瞩目与关注[2] [3] [4] [5]。

稀土(rare earth elements)是镧系及钪、钇等共 16 种无机矿物元素的总称。其有害方面:人体内多种酶的结构和功能会被稀土元素影响,在一定含量水平下,稀土元素可以激活体内一些酶,是酶的激活剂;而高于一定含量水平则会对某些酶产生抑制作用[6]。稀土元素还会对人体 DNA 造成损伤,其中的氯化钇和氯化镨还具有一定的遗传毒性[7] [8]。其有益方面:稀土元素在抗凝血方面是具有重要作用的,其有能降低血液的凝固度的作用,特别是将某些稀土化合物用于静脉注射,一经注射立即对人体产生能够持续一天左右的抗凝作用[9];一定浓度一下的的稀土元素化合物水溶液还具有抗炎抑菌作用[10] [11];降血糖也是稀土元素的一个对人体明显的生理作用,因而也有人用稀土元素治疗糖尿病[12] [13];另外,某些稀土元素的稳定性核素还具有抗肿瘤活性[14]。

随着玛卡的独特功效引起了越来越广泛的关注,近十年来,玛卡也在云南的丽江、大理、会泽、东川等部分高海拔地区开始引种种植。一直以来,国际上及国内针对玛卡有机成分方面的研究不少,也较为成熟,而对其稀土元素含量的深入分析研究基本未见。

本文通过将玛卡样品经消解处理后,利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪对其中的稀土元素进行分析测定,并对实验数据结果进行验证、分析及总结。

## 2. 材料与方方法

### 2.1. 材料与仪器

玛卡:本地农贸市场。

钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu) 16 种稀土元素以及铟(<sup>115</sup>In)的单元素标准溶液(1000 mg/L, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院);硝酸(优级纯,德国默克集团);双氧水(优级纯,国药集团化学试剂北京有限公司);试验用纯净水(屈臣氏集团有限公司);高纯氩(纯度 ≥ 99.99%,昆明昆山石化有限公司)。

Milli-Q 超纯水仪(德国默克集团);感量 0.01 mg 和 0.0001 mg 电子天平(赛多利斯科学仪器北京有限

公司); Bruker 820-MS ICP-MS (德国 Bruker 集团); CEM 微波消解仪(美国 CEM 公司)。

## 2.2. 实验方法

### 2.2.1. 仪器工作条件

仪器功率: 1.4 kW; 泵转速: 5 rpm; 等离子体稳定延迟时间: 5 s; 等离子体气流量: 18.00 L/min; 载气流量: 1.80 L/min; 护套气流量: 0.03 L/min; 雾化气流量: 1.01 L/min; 雾化器温度: 3.00°C; 样品导入延迟时间: 40 s; 扫描时间: 391 s。

### 2.3.2. 标准溶液制备

用 16 种稀土元素的单元素标准溶液(1000 mg/L)逐级稀释并准确配制出表 5 组浓度的混合标准工作溶液(1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0 ng/mL), 混匀并转移到洁净聚乙烯瓶中备用。

### 2.3.3. 内标溶液制备

准确移取浓度 1000 mg/L 的混合内标标准溶液 0.5 mL, 2%硝酸溶液定容至 100 mL, 得到 5 µg/L 的混合内标溶液。

### 2.3.4. 样品前处理

取云南种植玛卡干果, 经干燥、去杂, 磨碎混匀后, 过 400 µm (40 目)筛, 存储于洁净容器中备用。

称取 0.5 g 制备好的玛卡试样于聚四氟乙烯消解罐内, 加 6 mL 硝酸(超纯)浸泡过夜, 再加过氧化氢(优级纯) 4 mL, 盖好安全阀后, 将消解罐放入程序升温全自动微波消解仪中, 根据表 1 消解升温程序进行自动消解, 直至消解完全并冷却, 后将消解罐放在电热板上 100°C 加热以驱除过量的硝酸, 取下放冷, 将消解液移入 10 mL 容量瓶中并定容至刻度, 混匀备用, 同时做试剂空白。

**Table 1.** Temperature program of microwave digestion

**表 1.** 微波消解升温程序

| 阶段 | 温度(°C) | 升温/保持时间(min) |
|----|--------|--------------|
| 1  | 80     | 5            |
| 2  | 90     | 5            |
| 3  | 120    | 30           |
| 4  | 150    | 5            |
| 5  | 冷却     | 30           |

## 3. 结果与分析

### 3.1. 仪器分析

设置仪器的最佳分析条件, 并调节仪器至最佳工作状态, 以铟(<sup>115</sup>In)做内标, 根据待测元素含量按顺序测定 16 种稀土元素混合标准工作溶液 N1~N6 各质量数发射强度(C/S), 绘制工作曲线, 再测定玛卡样品中目标元素的含量。在选择的最佳测定条件下, 测定空白溶液和试样溶液中各待测元素的发射强度(C/S), 从工作曲线上计算出相应稀土元素的浓度, 对于元素含量超出标准曲线浓度范围的元素, 进行定量稀释后测定。

### 3.2. 方法检出限

方法检出限是依据 2.3.4 节操作步骤, 使用试剂空白, 添逐级稀释 16 种稀土元素混合标准溶液, 当检

测质量数信号的信噪比为 3 时所对应的含量为检出限, 16 种稀土元素的检测质量数和检出限结果见表 2。

**Table 2.** Mass number and detection limit of 16 rare earth elements  
**表 2.** 16 种稀土元素检测质量数及检出限

| 元素 | 质量数(m/z) | 检出限(3 $\sigma$ ) ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) |
|----|----------|--|
| Sc | 45       | 0.3  |
| Y  | 89       | 0.15   |
| La | 139      | 0.15   |
| Ce | 140      | 0.1  |
| Pr | 141      | 0.1  |
| Nd | 146      | 0.2  |
| Sm | 147      | 0.3  |
| Eu | 153      | 0.05   |
| Gd | 157      | 0.25   |
| Tb | 159      | 0.05   |
| Dy | 163      | 0.1  |
| Ho | 164      | 0.05   |
| Er | 166      | 0.05   |
| Tm | 169      | 0.025  |
| Yb | 172      | 0.02   |
| Lu | 175      | 0.05   |

### 3.3. 样品重复性及回收率

取玛卡样品, 进行样品加标, 加标量为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 按“2.3.4”项前处理, 上机进行测定, 由各稀土元素工作曲线计算出含量。16 种稀土元素回收率为 86.6%~110.3%, 相对标准偏差低于 5.4%。

**Table 3.** Analysis and determination of average results, accuracy and precision of 16 rare earth elements in Maka (N = 6)  
**表 3.** 玛卡中 16 种稀土元素分析测定平均结果及其准确度、精密度(N = 6)

| 元素 | 平均结果( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 加标量( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 加标测定值( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 回收率(%) | RSD (%) |
|----|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------|---------|
| Sc | 148.3                           | 100                            | 259.8                            | 104.6  | 5.4     |
| Y  | 96.7                            | 100                            | 178.5                            | 90.7   | 0.8     |
| La | 353.4                           | 100                            | 412.7                            | 91.2   | 1.5     |
| Ce | 329.9                           | 100                            | 398.6                            | 92.7   | 2.2     |
| Pr | 65.2                            | 100                            | 178.4                            | 107.9  | 0.9     |
| Nd | 228.1                           | 100                            | 315.9                            | 96.2   | 1.6     |
| Sm | 44.5                            | 100                            | 156.2                            | 108.3  | 2.5     |
| Eu | 23.1                            | 100                            | 144.6                            | 117.4  | 4.2     |
| Gd | 52.7                            | 100                            | 134.2                            | 87.8   | 3.7     |
| Tb | 40.3                            | 100                            | 126.5                            | 90.1   | 2.8     |

## Continued

|    |      |     |       |       |     |
|----|------|-----|-------|-------|-----|
| Dy | 29.9 | 100 | 137.9 | 106.1 | 2.3 |
| Ho | 14.7 | 100 | 99.7  | 86.9  | 3.5 |
| Er | 19.4 | 100 | 103.5 | 86.6  | 3.9 |
| Tm | 10.9 | 100 | 117.3 | 105.7 | 3.2 |
| Yb | 19.2 | 100 | 115.8 | 97.1  | 4.3 |
| Lu | 7.3  | 100 | 118.4 | 110.3 | 2.7 |

## 3.4. 稀土氧化物的换算

16种稀土元素氧化物的换算方法详见下表4。

**Table 4.** Conversion method of 16 rare earth oxides

**表 4.** 16种稀土元素氧化物的换算方法

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

## 4. 讨论

本文针对玛卡样品进行微波消解后,利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对玛卡中16种稀土元素进行了分析测定,结果表明,16种稀土元素回收率为:86.6%~117.4%,相对标准偏差(RSD%)为:0.8%~5.4%,结果令人满意。

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)为无机元素分析的高端设备,具有分析元素范围广、检出精度高、一次进样实现全目标元素分析测定、目标元素消解损失小,测定效率和准确性高等优点,相对于其他单一元素的无机光谱分析设备如:原子吸收、原子荧光等的优势不言而喻。因此,本方法应为针对玛卡中多种稀土元素分析检测的成熟、稳定、高效的方法,方法的建立,将在一定程度上为国内目前对于玛卡

中稀土元素分析检测方法提供参考。

## 参考文献

- [1] Len, J. (1964) The Maca (*Lepidium meyenii*): A Little Known Food Plant of Peru. *Economic Botany*, **18**, 122-127. <https://doi.org/10.1007/BF02862707>
- [2] Wang, Y., Wang, Y., Mcneil, B., et al. (2007) Maca: An Andean Crop with Multi-Pharmacological Functions. *Food Research International*, **40**, 783-792. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.02.005>
- [3] 肖培根, 刘勇, 肖伟. 玛卡: 全球瞩目的保健食品[J]. 国外医药: 植物药分册, 2001, 16(6): 236-237.
- [4] Zheng, B.L., He, K., Kim, C.H., et al. (2000) Effect of a Lipidic Extract from *Lepidium meyenii* on Sexual Behavior in Mice and Rats. *Urology*, **55**, 598-602. [https://doi.org/10.1016/S0090-4295\(99\)00549-X](https://doi.org/10.1016/S0090-4295(99)00549-X)
- [5] 余龙江, 金文闻. 玛卡的植物学及其药理作用研究概况[J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(5): 24-27.
- [6] 景绍红, 胡占云, 黄微. 稀土元素的研究与应用现状[J]. 猪业科学, 2010, 27(4): 58-60.
- [7] 王帅, 丁冶春, 吴松, 等. 稀土元素钇对机体损害作用的研究进展[J]. 赣南医学院学报, 2020, 40(9): 948-952.
- [8] 杨辉, 嵇庆, 张锡然. 氯化钇和氯化镨对人血淋巴细胞微核率的影响[J]. 中华预防医学杂志, 1998, 32(3): 156-158.
- [9] 鲁越青, 金玫, 郭孟萍. 微量稀土元素的药效及保健作用[J]. 广东微量元素科学, 2000, 7(4): 18-21.
- [10] Premkumar, T. and Govindarajan, S. (2006) Antimicrobial Study on Trivalent Lighter Rare-Earth Complexes of 2-Pyrazinecarboxylate with Hydrazinium Cation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **22**, 1105-1108. <https://doi.org/10.1007/s11274-006-9149-x>
- [11] 杨军, 王甲辰, 刘向, 等. 有机稀土抑菌作用的研究现状[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(S1): 77-81.
- [12] 黄可敬, 黄可欣, 李锐, 等. 三氯化钆对实验性糖尿病大鼠心肌抗氧化能力的影响[J]. 中国实验诊断学, 2012, 16(12): 2207-2208.
- [13] 汪东风, 李俊, 王常红, 等. 茶叶中稀土元素结合多糖的结构特征及某些生物活性[J]. 中国食品学报, 2004, 4(2): 12-18.
- [14] 吉燕华, 高勇, 杨智聪, 等. 稀土配合物抗癌药物的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2021, 39(2): 197-205.
- [15] 邢志华, 程美池. 稀土盐及配合物药理活性概述[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(3): 273-283.