

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250513006

引用格式: 江棋, 卢燕湘, 李蕾, 等. 微敞开体系石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定植物农产品中16种稀土元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(16): 3-9.

JIANG Q, LU YX, LI L, *et al.* Determination of 16 kinds of rare earth elements in plant agricultural products by inductively coupled plasma mass spectrometry with micro-open graphite digestion [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(16): 3-9. (in Chinese with English abstract).

# 微敞开体系石墨消解-电感耦合等离子体质谱法 测定植物农产品中16种稀土元素

江棋<sup>1,2</sup>, 卢燕湘<sup>1,2</sup>, 李蕾<sup>3</sup>, 李梅霞<sup>1,2</sup>, 陈楚国<sup>1,2</sup>,  
赵沛华<sup>1,2</sup>, 陈勇<sup>1,2</sup>, 文典<sup>1,2\*</sup>

(1. 广东省农业科学院农业质量标准与监测技术研究所, 广州 510640; 2. 农业农村部农产品质量安全检测与评价重点实验室, 广州 510640; 3. 广东农科监测科技有限公司, 广州 510640)

**摘要:** **目的** 建立微敞开体系石墨消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定植物农产品中16种稀土元素的方法。**方法** 采用微敞开石墨消解作为前处理方法, 考察酸消解体系、消解时间、基质元素(K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)对稀土元素测定的影响。**结果** 研究表明, 在HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>混酸基础上加入HF有利于样品完全消解, 有效提高稀土元素回收率。基质元素与稀土元素浓度之比达4个数量级时, 对稀土元素测定也无明显干扰。在最佳条件下, 标准曲线在0~50 μg/L内具有良好的线性关系( $r \geq 0.999$ ), 方法检出限为0.001~0.006 mg/kg。选用国家标准物质进行验证, 各稀土元素的测定结果基本与参考值吻合。同时对实际样品进行测定, 回收率为83.2%~110.3%, 相对标准偏差为1.0%~10.4%。**结论** 方法具有操作简单, 抗干扰性强, 准确度高优点, 适用于批量植物农产品中稀土元素的快速测定。

**关键词:** 微敞开体系; 电感耦合等离子体质谱法; 稀土元素; 基质干扰; 植物农产品

## Determination of 16 kinds of rare earth elements in plant agricultural products by inductively coupled plasma mass spectrometry with micro-open graphite digestion

JIANG Qi<sup>1,2</sup>, LU Yan-Xiang<sup>1,2</sup>, LI Lei<sup>3</sup>, LI Mei-Xia<sup>1,2</sup>, CHEN Chu-Guo<sup>1,2</sup>,  
ZHAO Pei-Hua<sup>1,2</sup>, CHEN Yong<sup>1,2</sup>, WEN Dian<sup>1,2\*</sup>

(1. Institute of Quality Standard and Monitoring Technology for Agro-products of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Agro-products Safety and Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangzhou 510640, China; 3. Guangdong Agricultural Science Monitoring Technology Co., Ltd., Guangzhou 510640, China)

收稿日期: 2025-05-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFE0116300); 广东省科技计划项目(2022A0505090002); 广东省农业科学院农业质量标准与监测技术研究所所长基金项目(202205)

第一作者: 江棋(1992—), 男, 助理研究员, 主要研究方向为产地环境及食品安全方面检测。E-mail: 1262790501@qq.com

\*通信作者: 文典(1988—), 男, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与产地环境监测技术研究。E-mail: wendian126@126.com

**ABSTRACT: Objective** To develop for the determination of 16 kinds of rare earth elements in plant agricultural products by micro-open graphite digestion coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Methods** Using the micro-open graphite digestion as the pretreatment method, the effects of acid digestion system, digestion time and matrix elements ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) on rare earth elements were investigated. **Results** The results showed that adding HF to the  $HNO_3+HClO_4$  mixed acid system facilitated complete digestion of samples and significantly improved the recovery of rare earth elements. When the concentration ratio of matrix elements to rare earth elements reached 4 orders of magnitude, there was no significant interference in the determination of rare earth elements. Under optimal conditions, the standard curves exhibited good linear relationships ( $r \geq 0.999$ ) in the range of 0–50  $\mu g/L$ , with the limits of detection was 0.001–0.006 mg/kg. The method was validated using national standard reference materials, and the determination results of each rare earth element were generally consistent with the reference values. The recoveries of spiked samples were 83.2%–110.3% and the relative standard deviations were 1.0%–10.4%. **Conclusion** The method features simple operation, strong anti-interference capability, and high accuracy, making it suitable for rapid determination of rare earth elements in batch plant agricultural products.

**KEY WORDS:** micro-open; inductively coupled plasma mass spectrometry; rare earth elements; matrix interference; plant agricultural products

## 0 引言

稀土元素通常指钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu) 16 种元素<sup>[1]</sup>。稀土元素因其优异的化学、磁性和发光性质在电子、催化剂、半导体、农业等领域中得到广泛使用<sup>[2-4]</sup>。近年来稀土资源的快速开采与应用,导致水体、土壤中的稀土浓度明显增加<sup>[5]</sup>。环境中存在的稀土元素易经过食物链作用在农作物中进行累积,最终进入人体<sup>[6]</sup>,带来潜在的健康风险。已有研究表明,长期摄入低浓度稀土元素可能引发骨骼器官病变<sup>[7]</sup>和造成儿童智力发育迟缓等健康问题<sup>[8-9]</sup>。植物性农产品作为人们日常饮食的重要部分,其安全性关系到人民群众的健康。因此,准确测定植物农产品中稀土元素含量对确保食品安全具有重要的意义。

电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)具有灵敏度高,抗干扰能力强,多元素同时检测分析,重现性良好等优势,尤其适用于痕量稀土元素的测定<sup>[10-16]</sup>。样品前处理过程是影响元素定量检测的关键环节,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》规定电感耦合等离子体质谱法用于植物性食品中稀土元素的测定,对应的样品前处理为密闭高压消解法与微波消解法,以上两种方法均采用浓  $HNO_3$  消解体系。对于基体较简单的稻米、蔬菜等农作物而言,使用  $HNO_3$  微波消解法通常能实现样品的完全消解,确保元素的准确测定。但实际工作中常常遇到采用  $HNO_3$  或  $HNO_3+H_2O_2$  消解仍不能将硅含量较高的农作物完全消解的情况<sup>[17]</sup>,由于硅成分对稀土元素具有一定的包裹作用<sup>[18-19]</sup>,会影响测定结果的准确性。因此,需要针对酸

消解体系进行优化。此外,微波消解与密闭高压消解过程烦琐、用时长且高压操作下存在一定的风险,限制了其在高通量检测中的应用。

本研究基于自主设计的新型微敞开消解管和石墨消解法提出了“微敞开消解体系”系列方法,已广泛用于土壤及植物性食品中重金属等的测定<sup>[20-22]</sup>。该系列方法具有准确、高效、简单、标准化的特点,适用于大批量样品的准确快速前处理。本研究基于微敞开消解体系,研究了 HF 用量、消解时间及基质元素对植物农产品中稀土测定的影响,建立了一种准确快速测定植物农产品中 16 种稀土元素含量的方法,以为农作物质量与安全提供可靠的技术支撑。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 仪器、试剂与材料

7700 电感耦合等离子质谱仪(美国 Agilent 公司); ED54 itouch 石墨消解仪(中国莱伯泰科公司); Milli-Q 纯水机(德国默克 Millipore 公司); TLE104 万分之一电子天平(美国 Mettler Toledo 公司); 特制消解管(高 10 cm, 直径 3 cm, 管盖侧上方开了 1 个约 0.8 mm 的直径圆孔, 中国莱伯泰科公司)。

$HNO_3$ (超级纯, 德国默克公司); HF(优级纯, 广州试剂厂);  $HClO_4$ (环保级, 成都科隆化学品有限公司); 铼(Re)、铑(Rh)内标元素溶液(质量浓度 1000 mg/L, 国家有色金属分析中心); 稀土多元素标准溶液(质量浓度 100  $\mu g/mL$ , 北京百灵威科技有限公司)。

植物样品标准物质 GSB-6a(菠菜)、GSB-11(柑橘叶)、GSB-12(豆角)、GSB-7a(茶叶)、GSB-30a(茶叶)均购自中国

地质科学院物化探所。

## 1.2 ICP-MS 仪器工作参数

ICP-MS 采用了高基体进样系统有利于提升仪器的耐盐性与测定稳定性。仪器的工作参数为: 射频功率 1500 W, 采样深度 8 mm, 稀释气流量为 0.5 L/min, 载气流量 0.55 L/min, 氦气流量 4.2 mL/min, 描次数 50 次, 每个样品读数 3 次, 采样锥与截取锥均为铂锥。稀土多元素的测定质量数见表 1。

表 1 稀土多元素测定质量数

Table 1 Detection of mass quality for rare earth elements							
元素	质量数	元素	质量数	元素	质量数	元素	质量数
Sc	45	Pr	141	Gd	157	Er	166
Y	89	Nd	146	Tb	159	Tm	169
La	139	Sm	147	Dy	163	Yb	172
Ce	140	Eu	153	Ho	165	Lu	175

## 1.3 溶液配制

稀土元素混合标准溶液配制: 移取 500  $\mu\text{L}$  的稀土元素混合标准溶液(100 mg/L), 配制成质量浓度为 1 mg/L (2%  $\text{HNO}_3$  介质)标准储备液, 然后将其逐级稀释成校准工作曲线溶液, 质量浓度分别为: 0、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0  $\mu\text{g/L}$ 。

内标溶液配制: 分别移取 500  $\mu\text{L}$   $^{103}\text{Rh}$ 、500  $\mu\text{L}$   $^{185}\text{Re}$  (1000 mg/L)的内标液于 500 mL 的容量瓶中, 配制成质量浓度为 1  $\mu\text{g/mL}$  (2%  $\text{HNO}_3$  介质)的混合内标溶液。

## 1.4 样品前处理

称取 0.25 g 样品(精确至 0.1 mg)于聚四氟乙烯消解管中, 分别加入 8 mL  $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$  混合酸(4:1, V:V)与 1 mL HF, 最后加盖转移至石墨消解仪中。采用梯度升温消解程序消解样品: 初始阶段用 15 min 从室温升至 120  $^\circ\text{C}$ , 后恒温维持 0.5 h; 然后用 15 min 升至 150  $^\circ\text{C}$ , 并维持 0.5 h; 最后阶段升至 210  $^\circ\text{C}$ , 并恒温保持 135 min。消解结束后取出消解管

冷却, 然后敲击消解管底数次, 使盖上的液滴归集至管中, 将管中溶液转移至 25 mL 塑料管中用超纯水定容, 最后用  $^{103}\text{Rh}$ 、 $^{185}\text{Re}$  双内标上机进行 ICP-MS 分析。

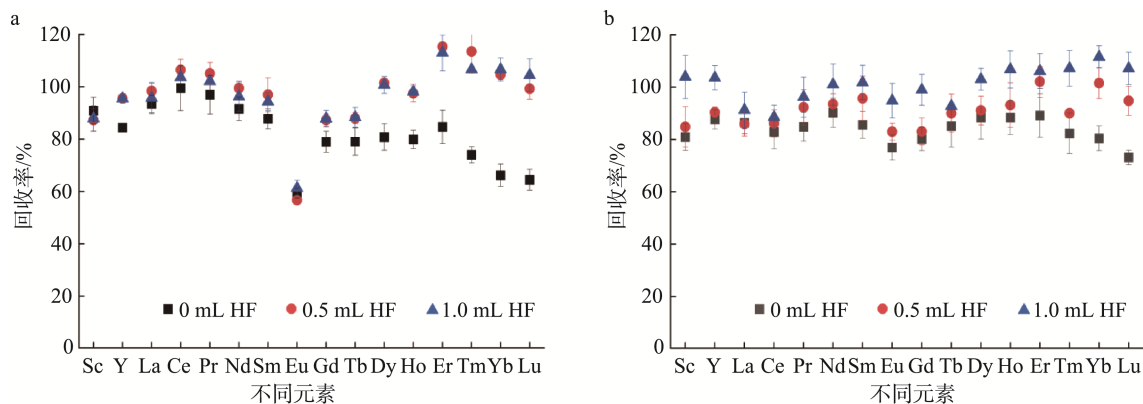
## 1.5 数据处理

分别利用 WPS Office 2019 版与 Origin 2020 进行数据分析及图形绘制处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 HF 加入量的优化

植物农产品中通常含有少量的硅酸盐, 常规的酸消解( $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ )难以将其完全分解, 会导致一些元素测定结果偏低<sup>[23]</sup>。陈珍等<sup>[24]</sup>研究发现在微波消解中加入 HF 能提高植物农产品中稀土元素回收率。本研究选择 GSB-11(柑橘叶)、GSB-12(豆角)两种标准物质, 探究在  $\text{HNO}_3\text{+HClO}_4$  微敞开消解体系基础上分别加入 0、0.5、1.0 mL HF 对样品中稀土元素测定的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可得, 加入不同 HF 量对稀土回收率有一定的影响, 加入 0、0.5、1.0 mL HF 作用下, GSB-11(柑橘叶)中各稀土元素回收率分别为 56.7%~99.5%、61.5%~115.4%、63.2%~113.2%; GSB-12(豆角)中各稀土元素的回收率为 73.2%~90.3%、83.0%~102.0%、88.5%~111.6%。加入 0.5 mL、1 mL HF 后各稀土元素回收率要优于不加 HF, 尤其重稀土元素 Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 回收率显著提高, 说明加入 HF 能有效改善稀土回收率, 这与王姝婷等<sup>[25]</sup>研究结果一致。这可能是植物农产品中稀土元素与硅成分存在结合形式, 加入 HF 能有效促进植物中硅成分分解, 释放其吸附的稀土元素<sup>[26]</sup>。本研究标准物质 GSB-11(柑橘叶)中 Eu 元素测定的回收率较低, 与袁秀雪等<sup>[27]</sup>研究结果一致(GSB-11 中 Eu 回收率为 63.6%), 这可能与其定值结果不确定有关, 导致测定结果偏差较大。考虑到不同种类植物农产品中硅组分含量不同, 为确保样品消解完全, 本研究选取 HF 加入量为 1.0 mL。



注: a. GSB-11柑橘叶; b. GSB-12豆角, 图2同。

图1 HF对稀土测定的影响

Fig.1 Effects of HF on determination of rare earth elements

## 2.2 消解时间的优化

在植物农产品分析中,消解时间是决定样品能否彻底消解的重要因素。本课题组前期采用  $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$  体系消解 3.5 h 能使稻米样品消解完全,准确测定稻米中 8 种重金属<sup>[28]</sup>。本研究选择(GSB-11、GSB-12)两个国家标准物质,采用 8 mL ( $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ )+1 mL HF 消解体系,考察消解时间(3.5、4.0 和 4.5 h)下对样品中各稀土元素测定的影响,结果见图 2。由图 2 可以看出,3.5、4.0、4.5 h 条件下,GSB-11 中各稀土元素的回收率为 61.5%~116.2%、65.0%~116.4%、63.2%~117.2%; GSB-12 中各稀土元素的回收率为 92.5%~106.4%、87.6%~110.9%、84.9%~118.6%。3 种消解时间下两个标准物质中各稀土元素回收率均无明显差异,且回收率在 85%以上(GSB-11 中 Eu 元素除外),表明当消解时间为 3.5 h,样品基本消解完全。考虑适当延长消解时间能降低 HF 对仪器造成的损伤,又能确保结果准确性,最终选定实验消解时间为 4.0 h。

## 2.3 基质元素的影响

植物农产品中含有大量及微量元素如  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ,这些元素会对植物农产品

中痕量稀土元素的测定造成潜在的干扰<sup>[29-30]</sup>。因此,本研究按照实验方法的最优条件进行消解,探讨了两种质量浓度( $10^3$ 、 $10^4 \mu\text{g/L}$ )的混合基质元素( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ )对(0.2、1.0  $\mu\text{g/L}$ )两种质量浓度标准溶液中 16 种稀土元素回收率的影响,结果见图 3。如图 3 所示,两种质量浓度基质元素作用下 0.2  $\mu\text{g/L}$ 、1.0  $\mu\text{g/L}$  的稀土溶液中绝大部分稀土元素的回收率达到 90%以上。结果表明,基质元素与稀土元素的浓度比值达到 4 个数量级时,对稀土元素的测定基本没有干扰。一般来说,植物性农产品消解后的基质元素浓度一般不会超过本研究中设置的最高浓度,表明该方法在较复杂基质条件下仍具有良好的抗干扰能力,可保证测定结果的可靠性与准确性。

## 2.4 方法线性范围、检出限与定量限

本研究中,在 0~50  $\mu\text{g/L}$  的质量浓度范围内,各稀土元素的线性关系良好,相关系数  $R \geq 0.999$ 。基于实验建立的方法连续测定 7 个空白溶液样品,计算  $S_c$ 、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 各元素的标准偏差( $s$ ),以  $3s$  计算各元素的方法检出限,  $10s$  计算方法定量限,结果见表 2。16 种稀土元素的方法检出

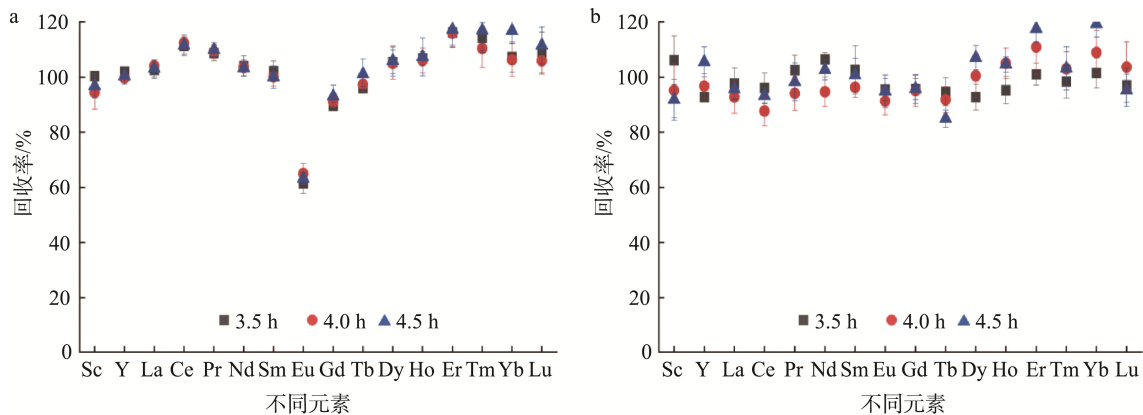
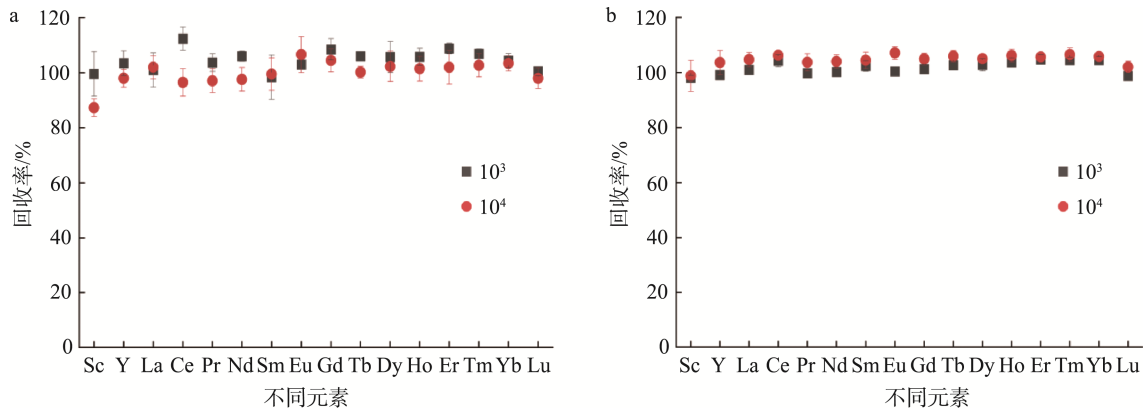


图2 时间对稀土测定的影响

Fig.2 Effects of time on determination of rare earth elements



注: a. 0.2  $\mu\text{g/L}$  的稀土溶液; b. 1.0  $\mu\text{g/L}$  的稀土溶液。

图3 基质元素对稀土测定的影响

Fig.3 Effects of matrix ions on determination of rare earth elements

限为 0.001~0.006 mg/kg, 该方法灵敏度较高, 能有效满足植物农产品中痕量稀土元素的检测需求。

## 2.5 方法正确度与精密度

为进一步验证方法的准确度, 选择 3 种国家一级标准物质 GSB-6a(菠菜)、GSB-7a(茶叶)、GSB-30a(茶叶), 按照优化的实验条件进行消解, 每个标准物质测定分析 3 次, 测定值与标准物质参考值见表 3。从表 3 可知, 除 GSB-6a 中 Tm、Yb 元素测定值较标准值偏差为 32.7%、32.3%, GSB-30a 中 Eu 元素测定值较标准值偏差为 32.0%较大外, 3 种标准物质中绝大部分稀土元素的测定结果与标准值基本一致, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 1.4%~11.6%之间, 表

明本方法稳定可靠, 能满足实际植物农产品的检测要求。

## 2.6 实际样品测定

为进一步评估方法的适用性, 采用建立的方法对单丛茶、蕉岭绿茶、芥菜、玉米 4 种不同植物农产品中 16 种稀土元素进行测定分析。同时添加质量浓度为 1.0  $\mu\text{g/L}$  的稀土多元素标准溶液进行加标回收实验, 每个样品重复测定 3 次, 结果见表 4。从表 4 可知, 4 种植物农产品中稀土元素含量较低, 检出值为 0.01~3.41  $\mu\text{g/L}$ , 均在质量安全允许值内。此外, 样品中稀土元素的加标回收率为 83.2%~110.3%, RSDs 为 1.0%~10.4%, 表明该方法稳定可靠, 可应用于不同植物农产品中稀土多元素的检测分析。

表 2 方法检出限及定量限  
Table 2 Limits of detection and limit of quantitation of the method

元素	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	相关系数	元素	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	相关系数
Sc	0.003	0.009	0.9999	Gd	0.001	0.005	1.0000
Y	0.001	0.004	1.0000	Tb	0.002	0.006	1.0000
La	0.004	0.013	0.9999	Dy	0.003	0.009	1.0000
Ce	0.006	0.018	1.0000	Ho	0.001	0.004	1.0000
Pr	0.002	0.007	1.0000	Er	0.002	0.006	1.0000
Nd	0.002	0.006	1.0000	Tm	0.002	0.007	1.0000
Sm	0.003	0.008	1.0000	Yb	0.001	0.004	1.0000
Eu	0.001	0.004	1.0000	Lu	0.001	0.003	0.9999

表 3 植物样品标准物质中 16 种稀土元素测定结果  
Table 3 Analytical results of 16 kinds of rare earth elements in plant standard materials

元素	GSB-6a(菠菜)				GSB-7a(绿茶)				GSB-30a(绿茶)			
	标准值 /(mg/kg)	测定值 /(mg/kg)	相对 误差/%	RSDs /%	标准值 /(mg/kg)	测定值 /(mg/kg)	相对 误差/%	RSDs /%	标准值 /(mg/kg)	测定值 /(mg/kg)	相对 误差/%	RSDs /%
Sc	0.180±0.040	0.214	21.1	10.2	0.089±0.017	0.072	-19.2	9.5	0.054±0.010	0.047	-13.0	11.6
Y	0.70±0.10	0.83	18.5	2.1	2.00±0.20	1.86	-8.4	3.6	0.51±0.05	0.50	-2.2	4.2
La	0.80±0.10	0.83	3.8	4.1	1.01±0.08	0.94	-6.0	2.1	0.34±0.04	0.35	2.2	6.6
Ce	1.5±0.2	1.6	6.6	4.5	1.30±0.20	1.28	-1.3	2.2	0.51±0.07	0.53	4.4	7.5
Pr	0.170±0.030	0.183	7.6	4.1	0.16	0.15	-6.4	2.6	0.064±0.007	0.061	-4.7	7.2
Nd	0.65±0.09	0.70	7.7	5.5	0.66±0.08	0.61	-7.6	3.8	0.250±0.040	0.237	-5.3	6.8
Sm	0.13±0.02	0.13	1.1	5.0	0.12±0.02	0.11	-7.8	1.4	0.054±0.006	0.052	-2.9	5.9
Eu	0.026±0.003	0.027	4.5	3.9	0.027±0.002	0.021	-23.2	1.6	0.020±0.004	0.0136	-32	3.6
Gd	0.120±0.010	0.115	-4.2	3.0	0.140±0.020	0.127	-9.8	3.2	0.058±0.007	0.054	-6.9	3.0
Tb	0.017±0.003	0.018	-3.0	7.5	0.021±0.02	0.019	-9.6	2.1	0.009±0.001	0.008	-11.2	1.6
Dy	0.085±0.010	0.098	15.2	4.5	0.13±0.02	0.12	-8.5	3.5	0.054±0.008	0.051	-7.5	2.3
Ho	0.016±0.003	0.019	19.3	4.0	0.028±0.004	0.024	-15.8	2.2	0.011±0.002	0.010	-9.1	3.6
Er	0.042±0.006	0.054	28.5	3.4	0.08±0.01	0.08	-0.2	2.8	0.033±0.005	0.031	-6.1	5.0
Tm	0.0055±0.0014	0.0073	32.7	5.3	0.0140±0.0020	0.0123	-12.8	1.8	0.054±0.009	0.051	-7.5	1.7
Yb	0.036±0.005	0.048	32.3	2.2	0.100±0.020	0.093	-7.0	1.4	0.036±0.050	0.034	-5.6	4.0
Lu	0.0054±0.0012	0.0068	25.9	7.1	0.0160±0.0030	0.0135	-15.7	3.8	0.006±0.001	0.005	-16.7	8.2

表 4 样品中各稀土元素检测结果  
Table 4 Detection results of rare earth elements in samples

元素	单丛茶					蕉岭绿茶					芥菜					玉米				
	本底值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标值 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 /%	RSDs /%	本底值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标值 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 /%	RSDs /%	本底值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标值 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 /%	RSDs /%	本底值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标值 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 /%	RSD /%
Sc	0.26	1	1.09	83.2	5.5	0.18	1	1.04	86.2	5.2	0.19	1	1.11	92.1	6.9	0.16	1	1.02	86.5	7.1
Y	1.85	1	2.91	106.1	10.4	0.43	1	1.41	97.9	5.6	0.32	1	1.29	96.5	9.2	0.26	1	1.29	103.4	8.1
La	1.34	1	2.35	101.4	6.7	1.41	1	2.33	92.2	5.9	0.77	1	1.72	95.4	8.2	0.69	1	1.61	92.2	5.9
Ce	3.41	1	4.31	90.0	8.8	2.00	1	2.89	89.4	9.1	1.40	1	2.37	91.6	9.3	1.59	1	2.47	88.3	6.6
Pr	0.32	1	1.38	106.3	3.6	0.24	1	1.27	102.4	3.3	0.14	1	1.12	98.0	5.1	0.09	1	1.08	99.5	4.3
Nd	1.22	1	2.29	106.4	3.6	0.89	1	1.86	96.8	4.2	0.48	1	1.47	98.7	5.3	0.28	1	1.33	104.7	5.8
Sm	0.28	1	1.35	107.3	3.2	0.16	1	1.20	104.1	3.5	0.10	1	1.12	101.9	5.6	0.04	1	1.07	103.8	6.3
Eu	0.04	1	1.13	108.8	2.2	0.03	1	1.09	105.5	1.8	0.02	1	1.03	101.4	2.8	0.01	1	1.03	102.0	4.7
Gd	0.25	1	1.33	108.6	4.7	0.13	1	1.20	106.9	1.0	0.08	1	1.13	105.1	5.3	0.05	1	1.12	107.5	3.0
Tb	0.04	1	1.14	110.3	2.4	0.01	1	1.09	107.3	1.8	0.01	1	0.98	96.8	6.5	0.01	1	0.99	98.0	3.7
Dy	0.30	1	1.34	104.7	5.9	0.09	1	1.14	105.4	2.8	0.06	1	1.10	104.5	3.8	0.05	1	1.13	108.2	3.5
Ho	0.07	1	1.05	98.6	4.2	0.02	1	1.03	100.9	2.5	0.01	1	1.04	102.3	4.1	0.01	1	1.07	105.9	6.1
Er	0.26	1	1.26	99.5	2.5	0.06	1	1.08	102.0	2.2	0.03	1	1.09	105.6	2.9	0.03	1	1.04	101.4	2.8
Tm	0.05	1	1.12	106.2	1.5	0.01	1	1.06	104.7	1.4	ND	1	1.04	104.2	3.6	0.02	1	1.05	103.3	2.6
Yb	0.42	1	1.41	98.9	3.2	0.07	1	1.09	102.0	1.8	0.02	1	1.05	102.5	3.6	0.03	1	1.06	103.6	3.5
Lu	0.07	1	1.09	102.1	1.2	0.01	1	1.02	101.6	2.5	ND	1	1.03	103.3	3.4	ND	1	1.04	104.2	4.2

注: ND 表示未检出。

### 3 结论

本研究基于自主设计的消解管,通过优化酸消解体系、消解时间等条件,建立了一种快速测定植物农产品中 16 种稀土元素的微敞开体系-石墨消解电感耦合等离子体质谱法。最佳的样品前处理条件为加入 8 mL ( $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ )+1 mL HF,消解时间为 4.0 h。该方法具有操作流程简单、抗干扰能力较强,测定结果准确可靠等优点,可满足批量植物农产品中稀土元素的检测。

#### 参考文献

- [1] 袁丽娟, 郭孝培, 魏益华, 等. 赣南典型稀土矿区周边土壤和动植物产品中稀土元素组成特征及健康风险评价[J]. 环境化学, 2019, 38(8): 1850-1863.
- [2] YUAN LJ, GUO XP, WEI YH, *et al.* Compositions and health risk assessment of rare earth elements in soils animal and plant products around rare earth mining area in Southern Jiangxi Province [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(8): 1850-1863.
- [3] DANG DH, WANG W, SIKMA A, *et al.* The contrasting estuarine geochemistry of rare earth elements between ice-covered and ice-free conditions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2022, 317: 488-506.
- [4] MADZUNYA D, UUSHONA V, MATHUTHU M, *et al.* Rare earth elements in uranium ore deposits from Namibia: A nuclear forensics tool [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2021, 237: 106668.
- [5] 代玉冰, 孙帅, 耿柠波, 等. 我国东部沿海地区蔬菜中稀土元素的累积分布特征及健康风险评价[J]. 环境化学, 2023, 42(7): 2180-2189.

DAI YB, SUN S, GENG NB, *et al.* Accumulation characteristics and health risk assessment of rare earth elements in vegetables from the eastern coast region of China [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(7): 2180-2189.

- [6] TRAORE M, HE Y, WANG Y, *et al.* Research progress on the content and distribution of rare earth elements in rivers and lakes in China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2023, 191: 114916.
- [7] 张立峰, 刘杰民, 张翼明. 电感耦合等离子体质谱法测定白云鄂博矿区土壤及植物中稀土总量[J]. 稀土, 2016, 37(4): 106-112.
- [8] ZHANG LF, LIU JM, ZHANG YM. Determination of total rare earth elements in soil and plants in Bayan Obo Mining Area by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Rare Earth, 2016, 37(4): 106-112.
- [9] REN LP, NIE HQ, MA WD, *et al.* Concentration, correlation, and health risk assessment of rare earth elements in different edible parts of the swimming crab in Shandong Province, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2024, 206: 116771.
- [10] ZIELINSKADAWIDZIAK M, CZLAPKAMATYASIK M, WOJCIECHOWSKA Z, *et al.* Rare earth elements accumulation in the hair of malagasy children and adolescents in relation to their age and nutritional status [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(1): 455-455.
- [11] 周新, 陈芸, 杨海博, 等. 鄂西北稀土矿区人体血液和头发中稀土元素含量及健康评价[J]. 卫生研究, 2024, 53(2): 275-281.
- [12] ZHOU X, CHEN Y, YANG HB, *et al.* Level and health evaluation of rare earth elements in human blood and hair in the mining areas in northwest Hubei [J]. Journal of Hygiene Research, 2024, 53(2): 275-281.
- [13] SATYANARAYANAN M, BALARAM V, SAWANT SS, *et al.* Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and

- environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(1): 1–15.
- [11] 邢培哲, 习佳林, 王春慧, 等. 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定肥料中 16 种稀土元素[J]. *农产品质量与安全*, 2020(6): 69–74.  
XING PZ, XI JL, WANG CH, *et al.* Determination of 16 rare earth elements in fertilizers by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. *Quality and Safety of Agro-products*, 2020(6): 69–74.
- [12] 许金媛, 熊晓辉, 吴震威, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定大米中 16 种稀土元素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(20): 7293–7297.  
XU JY, XIONG XH, WU ZW, *et al.* Determination of 16 rare earth elements in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal Food Safety & Quality*, 2020, 11(20): 7293–7297.
- [13] 郭利攀, 裴华, 邢丽丽, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定花椒中稀土元素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(14): 5613–5619.  
GUO LP, PEI H, XING LL, *et al.* Determination of rare earth elements in *zanthoxylum bungeanum maxim* by microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(14): 5613–5619.
- [14] 江棋, 彭锦芬, 罗杏良, 等. 微敞开体系石墨消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中 16 种稀土元素[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(12): 1420–1428.  
JIANG Q, PEN JF, LUO XL, *et al.* Determination of 16 rare earth elements in soil by ICP-MS with micro-open graphite digestion [J]. *Chinese Journal of inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(12): 1420–1428.
- [15] 徐进力, 陈润莎, 陈卫明, 等. 电感耦合等离子质谱(ICP-MS)法测定稀土矿石中稀土元素[J]. *中国无机分析化学*, 2025, 15(5): 644–651.  
XU JL, CHEN RS, CHEN WM, *et al.* Determination of rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinses Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2025, 15(5): 644–651.
- [16] 郭利攀, 裴华, 邢丽丽, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定花椒中稀土元素[J]. *食品质量安全检测学报*, 2021, 12(14): 5613–5619.  
GUO LP, PEI H, XING LL, *et al.* Determination of rara earth elements in *zanthoxylum bungeanum maxim* by microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety&Quality*, 2021, 12(14): 5613–5619.
- [17] 蔡玮, 张世龙, 赵博, 等. 微波消解-同位素稀释-电感耦合等离子体质谱(ID-ICP-MS)法测定紫菜中镉[J]. *中国无机分析化学*, 2025, 15(3): 424–432.  
CAI W, ZHANG SL, ZHAO B, *et al.* Determination of cadmium in laver by isotope dilution- inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. *Chinses Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2025, 15(3): 323–329.
- [18] CAO XD, ZHAO GW, 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: 1115–1119.
- [19] 周舟, 郭俊芳, 段大成, 等. 改进的氧瓶燃烧法结合电感耦合等离子体质谱快速测定茶叶样品中的稀土元素含量[J]. *分析化学*, 2016, 44(9): 1359–1364.  
ZHOU Z, GUO JF, DUAN TC, *et al.* Fast determination of rare earth elements in tea samples by icp-ms with modified oxygen flask combustion [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(9): 1359–1364.
- [20] 文典, 严冬, 赵沛华, 等. 快速高通量全消解 ICP-MS 法测定《全国土壤污染状况调查》项目中 14 种元素[J]. *环境化学*, 2018, 37(6): 1432–1435.  
WEN D, YAN D, ZHAO PH, *et al.* Fast determination of 14 elements in china soil pollution survey with high throughput full digestion method by ICP-MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(6): 1432–1435.
- [21] 李蕾, 苏园, 陈楚国, 等. 微敞开体系快速石墨消解-原子荧光测定食品及土壤中的硒[J]. *环境化学*, 2020, 39(4): 1098–1104.  
LI L, SU Y, CHEN CG, *et al.* Fast determination of selenium in rice and soil by micro-open graphite digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(4): 1098–1104.
- [22] 文典, 陈楚国, 李蕾, 等. 微敞开体系快速 ICP-MS 法测定土壤中的总砷[J]. *环境化学*, 2020, 39(8): 2317–2320.  
WEN D, CHEN CG, LI L, *et al.* Determination of total arsenic in soils by semi-open full digestion coupled ICP-MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(8): 2317–2320.
- [23] 王小平. 不同分解方法对 ICP-AES 测定植物样品中元素含量的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(4): 563–566.  
WANG XP. Comparison of different digestion methods used for the decomposition of plant samples in elemental quantification by using ICP-AES [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(4): 563–566.
- [24] 陈珍, 曹海微, 陈明岩, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定植物源性食品中稀土元素[J]. *食品与发酵工业*, 2012, 38(12): 143–146.  
CHEN Z, CAO HW, CHEN MY, *et al.* Determination of rare earth elements in plant foods by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2012, 38(12): 143–146.
- [25] 王妹婷, 龚立科, 任韧, 等. 微波消解-串联四级杆电感耦合等离子体质谱法测定毛竹笋中的重金属与稀土元素[J]. *中国卫生检验杂志*, 2020, 30(14): 1679–1685.  
WANG ST, GONG LK, REN R, *et al.* Determination of heavy metal and rare earth elements in mose bamboo shoot by microwave digestion coupled with inductively coupled plasma spectrometry [J]. *Chinese Journal of health Laboratory Technology*, 2020, 30(14): 1679–1685.
- [26] 孙德忠, 安子怡, 许春雪, 等. 四种前处理方法对电感耦合等离子质谱测定植物样品中 27 种微量元素的影响[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(6): 961–966.  
SUN DZ, AN ZY, XU CX, *et al.* Comparison of different digestion procedure for elemental determination in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(6): 961–966.
- [27] 袁秀雪, 胡萍, 乔爱香, 等. 微波消解与封闭消解对植物中 15 种稀土元素 KED-ICP-MS 法测定的影响[J]. *地质学刊*, 2024, 48(2): 219–228.  
YUAN XX, HU P, QIAO AIX, *et al.* Influence of microwave digestion and sealed vessel digestion on the determination of 15 rare earth elements in plants by KED-ICP-MS [J]. *Journal of Geology*, 2024, 48(2): 219–228.
- [28] 江棋, 彭锦芬, 陈楚国, 等. 微敞开体系-石墨消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稻米中 8 种重金属[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(5): 407–413.  
JIANG Q, PEN JF, CHEN CG, *et al.* Determination of 8 heavy metals in rice by ICP-MS with micro-open graphite digestion [J]. *Chinses Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(5): 407–413.
- [29] MEHMET H, MEHMET MÖ, NESIM D, *et al.* Mineral and heavy metal levels of some fruits grown at the roadsides [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2010, 48(6): 1767–1770.
- [30] LI FK, GONG AJ, QIU LN, *et al.* Determination of trace rare earth elements in fruits by microwave digestion coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 147: 93–101.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)