微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定肉苁蓉中16种稀土元素

王 颖[1]，王 剑[2,*]，赵思源[1]，徐丽娟[1]，武玉琦[1]，张海俊[1]，肖 丹[2]，宋嘉祺[3]
（1.银川能源学院化工学院，宁夏 银川 750000；2.宁夏回族自治区食品质量监督检验二站，宁夏 银川 750000；
3.江苏大学机械工程学院，江苏 镇江 212013）

摘 要：基于微波消解-电感耦合等离子体质谱法（MD-ICP-MS）建立同时测定肉苁蓉中16种稀土元素的分析方法，并系统优化样品前处理条件。通过优选消解方式，优化消解溶剂用量、辅助酸种类及混酸体系体积比，采用Rh、Re、In作为内标校正基体效应，在优化条件下对肉苁蓉样品进行测定。结果表明，最佳消解条件为消解溶剂采用王水（HNO_3∶HCl＝1∶3），用量5 mL。16种稀土元素在0～10 μg/L范围内线性关系良好（R^2＞0.99），检出限为0.014 7～0.478 3 μg/kg，定量限为0.044～1.594 μg/kg，加标回收率为90.6%～104.8%，精密度实验相对标准偏差（RSD）为1.32%～5.54%。对不同产地肉苁蓉样品进行检测，结果显示，稀土元素含量与分布具有明显的地域特征：内蒙古产区样品中轻稀土元素（Sc、Y、Ce）含量相对较高，新疆产区样品呈现中稀土元素（Sm、Dy）富集趋势，甘肃瓜州样品则出现明显的Eu负异常。所建方法灵敏、准确、操作简便，适用于肉苁蓉中多种稀土元素的同时测定，为其质量控制与安全评价提供可靠的分析手段。

关键词：肉苁蓉；微波消解；电感耦合等离子体质谱法；稀土元素

Determination of 16 Rare Earth Elements in *Cistanche deserticola* by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WANG Ying[1], WANG Jian[2,*], ZHAO Siyuan[1], XU Lijuan[1], WU Yuqi[1], ZHANG Haijun[1], XIAO Dan[2], SONG Jiaqi[3]
(1. College of Chemical Engineering, Yinchuan University of Energy, Yinchuan 750000, China;
2. The Second Station of Ningxia Food Quality Supervision and Inspection, Yinchuan 750000, China;
3. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (MD-ICP-MS) method was established for the simultaneous determination of 16 rare earth elements in *Cistanche deserticola* (desert cistanche), and the sample pretreatment conditions were systematically optimized. The digestion method was selected, and the dosage of digestion solvent, type of auxiliary acid and volume ratio of mixed acid system were optimized, matrix effects were corrected with the Rh, Re and In as internal standards, and the *C. deserticola* samples were determined under the optimized conditions. The results showed that the optimal digestion conditions were determined as follows: aqua regia (HNO_3:HCl = 1:3) as digestion solvent with a dosage of 5 mL, and digestion at 180 ℃ for 20 min. The 16 rare earth elements showed good linearity in the range of 0–10 μg/L (R^2 > 0.999). The detection limits of method were 0.014 7–0.478 3 μg/kg, the quantification limits were 0.044–1.594 μg/kg, the spiked recovery rate was 90.6%–104.8%, and the relative standard deviation of the precision tests was 1.32%–5.54%. The *C. deserticola* samples from different production areas were determined by this method. The results showed that the content and distribution of rare earth elements had obvious regional characteristics: the content of light rare earth elements (Sc, Y, Ce) in the samples from Inner Mongolia production area was relatively high, the samples from Xinjiang production area showed a trend of enrichment of medium rare earth elements (Sm, Dy), and the samples from Guazhou, Gansu, showed a significant negative Eu anomaly. In conclusion, the established method was

收稿日期：2025-09-11
基金项目：2023年宁夏回族自治区大学生创新创业训练计划项目；银川能源学院科学研究项目（2023-KY-Y-1）；
2021年宁夏回族自治区一流本科专业建设项目（银川能源学院 食品质量与安全）
第一作者简介：王颖（1982—），女，副教授，硕士，研究方向为分析检验、水处理技术等。E-mail: dongying8203@163.com
*通信作者简介：王剑（1993—），男，工程师，学士，研究方向为食品分析检验。E-mail: shpin@163.com

sensitive, accurate and easy to operate, which was suitable for the simultaneous determination of multiple rare earth elements in *C. deserticola* and provided a reliable analytical tool for its quality control and safety assessment.

Keywords: *Cistanche deserticola*; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; rare earth element
DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.04.041
中图分类号：O657.7 文献标志码：A 文章编号：0254-5071（2026）04-0300-06
引文格式：
王颖, 王剑, 赵思源, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定肉苁蓉中16种稀土元素[J]. 中国酿造, 2026, 45(4): 300-305. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.04.041. https://www.chinabrewing.net.cn
WANG Ying, WANG Jian, ZHAO Siyuan, et al. Determination of 16 rare earth elements in *Cistanche deserticola* by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. China Brewing, 2026, 45(4): 300-305. (in Chinese with English abstract) DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.04.041. https://www.chinabrewing.net.cn

肉苁蓉（*Cistanche deserticola* Y.C. Ma）作为传统名贵中药材，药食同源，素有“沙漠人参”之称，具有极高的药用价值与经济价值[1]，其质量安全备受关注。稀土元素（rare earth elements，REEs）作为一组地球化学示踪剂，分布模式严格受区域地质背景控制，并可通过食物链在生物体内富集[2]。梁旭霞[3]、陈亮[4]等采用HNO_3-H_2O_2微波消解体系，结合电感耦合等离子体质谱法建立了植物性食品中15种稀土元素的同时测定方法，检出限为0.010～0.080 μg/kg，线性相关系数 0.999 5，成功应用于粮食、蔬菜、水果等实际样品的分析，为食品及中药材中稀土元素的测定提供了重要的方法学参考。稀土元素在低剂量下可能具有促进植物生长和增强药效的作用，但过量摄入则可能对人体健康造成潜在风险，如神经毒性、肝肾损伤等[5-6]。

目前，测定稀土元素的常用分析方法包括电感耦合等离子体发射光谱法、中子活化分析和电感耦合等离子体质谱法（inductively coupled plasma-mass spectrometry，ICP-MS）等[7]。其中，ICP-MS技术因其高灵敏度、低检出限、多元素同时分析能力以及宽线性动态范围等优点，已成为痕量和超痕量元素分析的有力工具[8]。相比之下，传统的分析方法难以满足现代质量控制的需求或对稀土元素的适用性有限。

中药材基质复杂，有机质含量高[9]，微波消解技术作为一种高效、快速的样品前处理方法，能够在高温高压条件下彻底分解有机基质，并有效避免待测元素的挥发损失和污染[10]。尽管已有文献报道利用ICP-MS技术测定中药材中稀土元素，但针对肉苁蓉基质特性，系统研究微波消解前处理条件，并建立16种稀土元素（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）、镥（Lu））同时测定的分析方法尚不多见。

本研究以肉苁蓉为研究对象，优化微波消解前处理条件，包括消解溶剂类型、比例及用量[11]，以期建立一种微波消解-ICP-MS同时测定肉苁蓉中16种稀土元素的分析方法，为肉苁蓉的质量控制、产地溯源与安全评价提供可靠的分析手段和数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

肉苁蓉样品采集自内蒙古（编号1#、2#）、甘肃（编号3#）、新疆（编号4#）主产区，样品经清洗、切片，于60 ℃电热恒温鼓风干燥箱中烘干至质量恒定，粉碎后过60目筛，干燥密封备用[12]。

稀土元素混合标准溶液（质量浓度均为100 μg/mL，介质为5% HNO_3，标准物质编号为 GNM-M160181-2013，内含La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc共16种元素） 国家有色金属及电子材料分析测试中心；铑（Rh）、铼（Re）、铟（In）内标溶液（100 mg/L） 中国有色金属建设股份有限公司；HNO_3、HCl、HF、$HClO_4$、H_2O_2（均为优级纯） 国药集团化学试剂有限公司；实验用水为超纯水（电阻率 18.2 MΩ·cm），由Exceed-Bd-16超纯水系统制备。

混合标准系列工作溶液：准确移取16种稀土元素混合标准溶液，用5% HNO_3逐级稀释，配制成质量浓度分别为0、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L的混合标准系列工作溶液。

内标溶液：准确移取Rh、Re、In内标溶液（100 mg/L），用5% HNO_3稀释配制成质量浓度均为10 μg/L的混合内标工作溶液。

1.2 仪器与设备

iCAP RQ型ICP-MS仪（配备标准进样系统、耐HF进样系统和标准矩管） 美国Thermo Fisher Scientific公司；Multiwave GO型微波消解仪（配备大容量聚四氟乙烯消解罐） 奥地利Anton Paar公司；Exceed-Bd-16超纯

水系统　成都唐氏康宁科技发展有限公司；XPR分析天平（感量0.000 1 g）　瑞士梅特勒-托利多公司；09A24S型控温电热消解仪　上海博通化学公司；DHG-9023A电热恒温鼓风干燥箱　安徽塔兰特仪器科技有限公司；YQ-F-011研磨仪　天津泰斯特仪器有限公司。

1.3　方法

1.3.1　消解方式筛选

准确称取肉苁蓉样品粉末0.500 0 g（精确至0.000 1 g）[13]于聚四氟乙烯消解罐中，加入5.0 mL HNO_3，静置过夜，进行预消解，然后加入2.0 mL H_2O_2，分别采用湿法消解[14]、高压消解[15]、微波消解[16-17]3种前处理方法。每组处理平行6份样品，同时制备试剂空白。

1.3.2　微波消解条件优化

基于前期实验及文献调研[18-22]，采用单因素试验与正交试验相结合的方法，对微波消解条件进行优化。准确称取0.500 0 g肉苁蓉粉末于聚四氟乙烯消解罐中，在一定条件下180 ℃微波消解20 min，消解完成后，将消解罐冷却至室温，开盖后于130 ℃电热板上赶酸至近干。用5% HNO_3多次冲洗消解罐内壁，洗涤液合并转移至50 mL容量瓶中，定容，摇匀待测。同时制备样品空白溶液。

分别考察HNO_3用量（3、5、6、7 mL）、辅助酸种类（1 mL H_2O_2[18]、1 mL HF[19-20]、2 mL $HClO_4$[21]、1 mL HCl[22]）、HNO_3与HCl体积比（3∶1、2∶1、1∶1、1∶2、1∶3）对预消解效果的影响，预消解完成后再加入1 mL HNO_3和1 mL HCl进行微波消解。其他条件保持不变，以稀土元素测定值为评价指标，确定最佳预消解条件。

1.3.3　ICP-MS分析条件

通过系统优化仪器参数，确定最佳ICP-MS工作条件[23-24]：射频功率1 548.6 W；等离子体气流量14.0 L/min；载气流速1.0 L/min；辅助气流速0.80 L/min；采样深度5.0 mm；雾化室温度2.65 ℃；蠕动泵转速40 r/min；重复采集次数3次。采用动能歧视模式消除多原子离子干扰，氦气流速5.35 mL/min。采样锥与截取锥为镍锥，孔径分别为1.0 mm和0.4 mm。雾化器为同心雾化器，炬管为标准石英炬管。采用在线内标注入方式，以Rh、Re、In（10 μg/L）为内标元素，校正仪器漂移和基体效应。

1.3.4　方法学验证

线性关系考察：取系列混合标准工作溶液，按1.3.3节条件测定，以各元素质量浓度为横坐标（x），信号强度与内标信号强度比值为纵坐标（y），绘制标准曲线，计算线性回归方程和决定系数（R^2）。

检出限与定量限：连续测定11份样品空白溶液，以3倍标准偏差对应的质量浓度计算方法检出限，以10倍标准偏差对应的质量浓度计算方法定量限。

精密度实验：取同一肉苁蓉样品，按1.3.2节最优条件平行制备6份供试溶液，按1.3.3节方法连续测定，计算各元素含量的相对标准偏差（relative standard deviation，RSD）。

加标回收实验：取已知含量的肉苁蓉样品，分别添加不同水平的混合标准溶液，按1.3.2节方法处理测定，每个水平平行3份，计算加标回收率及RSD。

1.4　数据处理与统计分析

所有数据均使用Excel 2016记录，并以$\bar{x}\pm s$表示。采用SPSS 26软件进行统计分析，通过单因素方差分析及Tukey多重比较检验评估组间差异，以$P<0.05$表示差异具有统计学意义。所有图表均使用Origin软件绘制。

2　结果与分析

2.1　不同消解方式的选择

由表1可知，不同消解方式对16种稀土元素的测定结果存在显著影响（$P<0.05$）。采用湿法消解用时5 h，消解后溶液呈棕黄色，底部可见明显未溶残渣，经干燥称量残渣质量为37.3 mg，且Eu、Tb、Ho等重稀土元素的测定值显著低于微波消解。采用高压罐消解用时5.5 h，消解效果较好，残渣质量为15.1 mg，但Eu、Tb、Ho等重稀土元素未检出。采用微波消解用时3 h，消解液澄清透明，无可见残渣，16种稀土元素全部检出，且各元素测定值普遍高于其他2种方法。因此，采用微波消解方式较适宜。

表1　不同消解方式对肉苁蓉中16种稀土元素测定结果的影响（$n=6$）

Table 1　Effects of different digestion methods on the determination results of 16 rare earth elements in *C. deserticola* ($n=6$)

mg/kg

元素	湿法消解	微波消解	高压消解
钪（Sc）	0.025 8 ± 0.005 8^b	0.052 8 ± 0.013 6^a	0.038 1 ± 0.000 9^b
钇（Y）	0.028 1 ± 0.004 2^b	0.065 5 ± 0.019 2^a	0.035 4 ± 0.000 6^b
镧（La）	0.099 1 ± 0.015 1^b	0.201 9 ± 0.078 2^a	0.030 0 ± 0.000 7^c
铈（Ce）	0.170 2 ± 0.025 4^b	0.386 8 ± 0.164 7^a	0.224 8 ± 0.001 5^b
镨（Pr）	0.019 7 ± 0.002 7^b	0.044 3 ± 0.017 5^a	0.021 2 ± 0.000 5^b
钕（Nd）	0.073 5 ± 0.009 8^b	0.164 9 ± 0.060 4^a	0.114 0 ± 0.000 8^b
钐（Sm）	0.014 2 ± 0.001 7^b	0.033 8 ± 0.012 6^a	0.005 4 ± 0.000 6^b
铕（Eu）	0.003 0 ± 0.000 4^b	0.005 9 ± 0.001 2^a	ND
钆（Gd）	0.034 7 ± 0.053 7^a	0.029 3 ± 0.010 5^b	0.010 2 ± 0.000 7^c
铽（Tb）	0.001 7 ± 0.000 2^b	0.004 0 ± 0.001 4^a	ND
镝（Dy）	0.009 0 ± 0.001 3^b	0.020 4 ± 0.006 3^a	0.003 2 ± 0.000 4^c
钬（Ho）	0.001 6 ± 0.000 2^b	0.003 7 ± 0.001 0^a	ND
铒（Er）	0.004 3 ± 0.001 0^b	0.009 3 ± 0.002 2^a	ND
铥（Tm）	0.000 5 ± 0.000 1^b	0.001 2 ± 0.000 3^a	ND
镱（Yb）	0.003 3 ± 0.000 5^b	0.007 7 ± 0.001 6^a	ND
镥（Lu）	0.000 5 ± 0.000 1^b	0.001 1 ± 0.000 2^a	ND

注：同行小写字母不同表示组间差异显著（$P<0.05$），表3同；ND.未检出，表2同。

2.2　微波消解条件优化

2.2.1　HNO_3用量的选择

由表2可知，HNO_3用量为3 mL时，Eu、Tb、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等元素均未检出；HNO_3用量5、6、7 mL时，各稀土元素测定值相近。综合考虑，选择5 mL为最佳HNO_3用量。

表2　不同HNO_3用量对肉苁蓉中稀土元素测定结果的影响
Table 2　Effects of different nitric acid additions on determination results of rare earth elements in *C. deserticola*

mg/kg

元素	3 mL	5 mL	6 mL	7 mL
钪（Sc）	0.021	0.063	0.038	0.068
钇（Y）	0.048	0.059	0.035	0.065
镧（La）	0.071	0.185	0.128	0.166
铈（Ce）	0.401	0.370	0.230	0.324
镨（Pr）	0.025	0.042	0.027	0.037
钕（Nd）	0.115	0.160	0.103	0.137
钐（Sm）	0.012	0.031	0.021	0.027
铕（Eu）	ND	0.006	0.004	0.005
钆（Gd）	0.013	0.028	0.018	0.024
铽（Tb）	ND	0.004	0.002	0.003
镝（Dy）	0.003	0.019	0.012	0.018
钬（Ho）	ND	0.004	0.002	0.003
铒（Er）	ND	0.009	0.005	0.008
铥（Tm）	ND	0.001	0.001	0.001
镱（Yb）	ND	0.007	0.005	0.007
镥（Lu）	ND	0.001	0.001	0.001

2.2.2　辅助酸种类的选择

固定HNO_3用量5 mL，分别考察添加1 mL H_2O_2、1 mL HF、2 mL $HClO_4$、1 mL HCl对测定结果的影响，结果见表3。

表3　不同辅助酸体系对肉苁蓉中稀土元素测定结果的影响（n=6）
Table 3　Effects of different auxiliary acid systems on determination results of rare earth elements in *C. deserticola* (n = 6)

mg/kg

元素	1 mL H_2O_2	1 mL HF	2 mL $HClO_4$	1 mL HCl
钪（Sc）	$0.042\,5 \pm 0.001\,8^{b}$	$0.092\,2 \pm 0.007\,8^{a}$	$0.029\,5 \pm 0.000\,6^{c}$	$0.031\,8 \pm 0.000\,8^{c}$
钇（Y）	$0.047\,9 \pm 0.001\,3^{a}$	$0.038\,6 \pm 0.001\,5^{c}$	$0.032\,7 \pm 0.000\,5^{d}$	$0.044\,8 \pm 0.000\,8^{b}$
镧（La）	$0.185\,5 \pm 0.015\,6^{a}$	$0.129\,1 \pm 0.007\,6^{b}$	$0.016\,9 \pm 0.000\,3^{c}$	$0.123\,0 \pm 0.000\,9^{b}$
铈（Ce）	$0.419\,4 \pm 0.051\,8^{a}$	$0.362\,5 \pm 0.020\,6^{b}$	$0.098\,7 \pm 0.000\,5^{d}$	$0.250\,3 \pm 0.005\,8^{c}$
镨（Pr）	$0.044\,8 \pm 0.001\,2^{a}$	$0.030\,8 \pm 0.001\,2^{b}$	$0.011\,8 \pm 0.000\,3^{c}$	$0.030\,0 \pm 0.001\,0^{b}$
钕（Nd）	$0.170\,4 \pm 0.009\,5^{a}$	$0.116\,9 \pm 0.010\,4^{b}$	$0.042\,5 \pm 0.000\,4^{c}$	$0.115\,2 \pm 0.001\,5^{b}$
钐（Sm）	$0.035\,1 \pm 0.001\,4^{a}$	$0.020\,0 \pm 0.000\,9^{c}$	$0.007\,7 \pm 0.000\,3^{d}$	$0.024\,3 \pm 0.000\,9^{b}$
铕（Eu）	$0.005\,4 \pm 0.000\,3^{a}$	$0.004\,4 \pm 0.000\,2^{b}$	$0.001\,8 \pm 0.000\,3^{c}$	$0.004\,4 \pm 0.000\,2^{b}$
钆（Gd）	$0.030\,0 \pm 0.001\,7^{a}$	$0.015\,8 \pm 0.001\,0^{d}$	$0.008\,4 \pm 0.000\,3^{c}$	$0.019\,1 \pm 0.001\,2^{b}$
铽（Tb）	$0.004\,0 \pm 0.000\,3^{a}$	$0.002\,3 \pm 0.000\,2^{c}$	$0.000\,7 \pm 0.000\,2^{d}$	$0.002\,7 \pm 0.000\,2^{b}$
镝（Dy）	$0.019\,6 \pm 0.000\,9^{a}$	$0.013\,4 \pm 0.001\,1^{c}$	$0.005\,2 \pm 0.000\,2^{d}$	$0.014\,8 \pm 0.000\,9^{b}$
钬（Ho）	$0.003\,3 \pm 0.000\,2^{a}$	$0.003\,1 \pm 0.000\,1^{a}$	$0.000\,9 \pm 0.000\,2^{c}$	$0.002\,7 \pm 0.000\,3^{b}$
铒（Er）	$0.007\,8 \pm 0.000\,2^{b}$	$0.044\,6 \pm 0.007\,0^{a}$	$0.002\,4 \pm 0.000\,2^{c}$	$0.007\,0 \pm 0.000\,7^{bc}$
铥（Tm）	$0.001\,1 \pm 0.000\,0^{b}$	$0.001\,5 \pm 0.000\,1^{a}$	$0.000\,1 \pm 0.000\,0^{d}$	$0.000\,9 \pm 0.000\,1^{c}$
镱（Yb）	$0.006\,7 \pm 0.000\,3^{b}$	$0.009\,9 \pm 0.000\,9^{a}$	$0.001\,8 \pm 0.000\,2^{d}$	$0.005\,5 \pm 0.000\,9^{c}$
镥（Lu）	$0.001\,1 \pm 0.000\,1^{b}$	$0.002\,0 \pm 0.000\,1^{a}$	$0.000\,1 \pm 0.000\,0^{d}$	$0.000\,8 \pm 0.000\,1^{c}$

由表3可知，不同辅助酸体系对16种稀土元素的测定结果存在显著影响（P<0.05）。H_2O_2体系下La、Ce、P等轻稀土元素的测定值最高；HF体系下Tm、Yb、Lu等重稀土元素的测定值最高；而HCl体系下单个元素的测定值并非最高，但16种元素测定值均处于中上水平，无极端偏低情况，整体最为均衡稳定。

综合考虑，H_2O_2在高温条件下易分解，可能导致消解不完全；HF会腐蚀ICP-MS的石英进样系统，增加仪器维护成本；而HCl体系（即HNO_3-HCl体系）不仅测定值均衡，且后续可作为王水体系进一步优化，后续方法学验证的加标回收率（90.6%～104.8%）也表明该体系准确可靠。因此，选择HNO_3-HCl体系作为后续优化的基础。

2.2.3　HNO_3与HCl比例的选择

由表4可知，当HNO_3与HCl体积比为1∶3时，Ce、Gd、Sm、Dy等元素的测定值均明显高于其他比例，消解液澄清透明，表明该比例消解最为充分。且在该比例下各元素测定值波动较小，重现性良好。因此，选择HNO_3与HCl体积比1∶3的王水作为最佳消解溶剂。

表4　HNO_3与HCl体积比对肉苁蓉中稀土元素测定结果的影响
Table 4　Effects of different volume ratios of HNO_3 and HCl on determination results of rare earth elements in *C. deserticola*

mg/kg

元素	3∶1	2∶1	1∶1	1∶2	1∶3
钪（Sc）	0.052 6	0.054 0	0.032 3	0.052 9	0.060 4
钇（Y）	0.078 9	0.075 9	0.073 2	0.069 5	0.111 7
镧（La）	0.377 2	0.168 6	0.189 4	0.212 1	0.408 6
铈（Ce）	0.768 6	0.335 3	0.377 0	0.401 8	0.815 9
镨（Pr）	0.082 9	0.039 7	0.043 6	0.047 9	0.095 4
钕（Nd）	0.286 6	0.149 6	0.162 6	0.181 0	0.354 4
钐（Sm）	0.044 3	0.031 2	0.031 1	0.034 3	0.065 2
铕（Eu）	0.006 5	0.006 3	0.006 4	0.006 1	0.008 5
钆（Gd）	0.034 9	0.026 6	0.027 3	0.028 8	0.050 7
铽（Tb）	0.004 4	0.003 8	0.003 8	0.003 8	0.006 8
镝（Dy）	0.023 0	0.021 2	0.020 6	0.020 2	0.033 5
钬（Ho）	0.004 2	0.003 9	0.003 9	0.003 7	0.005 9
铒（Er）	0.010 2	0.009 7	0.010 1	0.009 8	0.015 0
铥（Tm）	0.001 4	0.001 4	0.001 4	0.001 4	0.002 0
镱（Yb）	0.008 3	0.008 5	0.008 5	0.007 8	0.012 5
镥（Lu）	0.001 1	0.001 3	0.001 2	0.001 1	0.001 8

2.3　方法学验证

2.3.1　线性范围、回归方程、R^2、检出限及定量限

表5　16种稀土元素的线性范围、回归方程、R^2、检出限及定量限
Table 5　Linear ranges, regression equations, determination coefficients, detection limits and quantification limits of 16 rare earth elements

元素	线性回归方程	R^2	检出限/（μg/kg）	定量限/（μg/kg）
钪（Sc）	$y = 996.131\,6x + 75.706$	0.998 3	0.478 3	1.594
钇（Y）	$y = 6\,299.417\,6x + 573.347$	0.999 9	0.038 8	0.116
镧（La）	$y = 25\,324.916\,7x + 607.798$	0.996 1	0.428 4	1.428
铈（Ce）	$y = 353\,353.019\,2x + 19\,281.543$	0.999 9	0.129 4	0.388
镨（Pr）	$y = 29\,648.00x + 88.944$	0.999 9	0.033 0	0.099
钕（Nd）	$y = 83\,130.045\,5x + 330.004\,5$	0.999 7	0.046 7	0.140
钐（Sm）	$y = 72\,481.960\,7x + 83.333\,7$	0.999 9	0.044 6	0.134
铕（Eu）	$y = 253\,271.972\,8x + 176.668\,0$	0.999 1	0.033 4	0.100
钆（Gd）	$y = 87\,473.916\,0x + 623.350\,4$	0.999 9	0.102 8	0.308
铽（Tb）	$y = 53\,334.00x + 53.334$	1.000 0	0.016 0	0.048
镝（Dy）	$y = 121\,520.223\,0x + 86.667\,1$	1.000 0	0.021 9	0.066
钬（Ho）	$y = 53\,326.00x + 53.326$	0.999 9	0.014 7	0.044
铒（Er）	$y = 160\,566.747\,7x + 706.687\,0$	1.000 0	0.031 7	0.095
铥（Tm）	$y = 31\,100.00x + 31.100$	0.999 7	0.015 5	0.046
镱（Yb）	$y = 111\,126.504\,4x + 30.000\,1$	1.000 0	0.025 8	0.077
镥（Lu）	$y = 20\,036.00x + 20.036$	0.999 9	0.021 4	0.064

由表5可知，在优化的微波消解前处理及实验条件下，16种稀土元素在0～10 μg/L质量浓度范围内线性关系良好，R^2＞0.996 1，16种稀土元素的检出限为0.014 7～0.478 3 g/kg，定量限为0.044～1.594 μg/kg，完全满足肉苁蓉中痕量稀土元素的检测要求。

2.3.2 精密度与准确度

按照分析方法验证指导原则，对所建立的方法进行线性关系、检出限、精密度等方法学验证[25]，采用加标回收实验评估方法准确度。由表6可知，通过分析6个平行样品考察方法精密度，16种稀土元素的精密度实验RSD为1.32%～5.54%，加标平均回收率为90.6%～104.8%，符合痕量分析要求。

表 6 肉苁蓉样品中16种稀土元素的加标回收率与精密度（n=6）

Table 6 Spiked recovery rates and precision of 16 rare earth elements in *C. deserticola* (n = 6)

元素	本底值/（mg/kg）	加标量/（mg/kg）	测定值/（mg/kg）	加标回收率/%	RSD/%
钪（Sc）	0.052 8	0.05	0.102 3	98.9	5.54
钇（Y）	0.065 5	0.06	0.123 2	96.2	3.16
镧（La）	0.201 9	0.2	0.383 1	90.6	1.95
铈（Ce）	0.386 8	0.4	0.781 6	98.7	3.18
镨（Pr）	0.044 3	0.04	0.085 8	103.8	1.32
钕（Nd）	0.164 9	0.16	0.330 1	103.2	3.47
钐（Sm）	0.033 8	0.03	0.061 0	90.8	4.23
铕（Eu）	0.005 9	0.006	0.011 8	99.1	3.06
钆（Gd）	0.029 3	0.03	0.060 5	104.1	5.02
铽（Tb）	0.004 0	0.004	0.008 1	103.6	4.05
镝（Dy）	0.020 4	0.02	0.040 8	101.9	4.35
钬（Ho）	0.003 7	0.004	0.007 7	101.1	2.47
铒（Er）	0.009 3	0.01	0.018 9	95.7	5.38
铥（Tm）	0.001 2	0.001	0.002 2	99.7	3.10
镱（Yb）	0.007 7	0.008	0.015 8	101.7	4.22
镥（Lu）	0.001 1	0.001	0.002 1	104.8	5.34

2.4 肉苁蓉样品中16种稀土元素的测定

由表7可知，内蒙古地区的2个样品（1#、2#）中Sc、Y、Ce等轻稀土元素含量相对较高，表现出轻稀土富集倾向；新疆样品（4#）中Sm、Dy等中稀土元素含量较高，呈现中稀土富集特征；甘肃样品（3#）出现明显的Eu异常，即铕含量相对相邻稀土元素（Sm、Gd）显著偏低。总体而言，不同产地肉苁蓉中稀土元素的分布特征存在显著差异，与样品产地的地质背景密切相关。

表 7 不同产地肉苁蓉中16种稀土元素含量（n=3）

Table 7 Contents of 16 rare earth elements in *C. deserticola* from different producing areas (n = 3)

mg/kg

元素	1#	2#	3#	4#
钪（Sc）	0.040 1	0.030 7	ND	0.017 3
钇（Y）	0.091 5	0.056 1	0.000 1	0.033 2
镧（La）	0.203 9	0.145 9	0.015 8	0.078 1
铈（Ce）	0.391 8	0.282 8	0.019 4	0.150 0
镨（Pr）	0.046 7	0.032 9	0.003 0	0.018 6
钕（Nd）	0.175 0	0.124 2	0.011 8	0.072 7
钐（Sm）	0.034 0	0.023 6	0.002 6	0.014 8
铕（Eu）	0.006 6	0.004 5	0.000 4	0.003 0
钆（Gd）	0.030 6	0.020 9	0.002 2	0.013 3
铽（Tb）	0.004 2	0.002 8	0.000 3	0.001 8
镝（Dy）	0.023 2	0.015 3	0.001 7	0.010 1
钬（Ho）	0.004 3	0.002 8	0.000 3	0.001 8
铒（Er）	0.011 3	0.007 3	0.000 5	0.004 6
铥（Tm）	0.001 5	0.001 0	0.000 1	0.000 6
镱（Yb）	0.009 6	0.006 3	0.000 6	0.004 0
镥（Lu）	0.001 3	0.000 8	0.000 0	0.0005

3 结 论

本研究建立了微波消解-ICP-MS同时测定肉苁蓉中16种稀土元素的分析方法。通过系统优化确定最佳消解条件为：王水（HNO_3∶HCl＝1∶3），用量5 mL，消解温度180 ℃，保持时间20 min。16种稀土元素在0～10 μg/L范围内线性关系良好（R^2＞0.999），方法检出限为0.014 7～0.478 3 μg/kg，定量限为0.044～1.594 μg/kg，加标回收率为90.6%～104.8%，精密度RSD为1.32%～5.54%，方法灵敏、准确、操作简便。应用所建方法对内蒙古、新疆、甘肃3个主产区的代表性肉苁蓉样品进行分析，结果显示不同产地样品中稀土元素的分布特征存在显著差异：内蒙古产区样品中轻稀土元素（Sc、Y、Ce）含量相对较高，新疆产区样品呈现中稀土元素（Sm、Dy）富集趋势，甘肃产区样品则出现明显的Eu负异常。该方法可为肉苁蓉中稀土元素的定量分析及后续产地溯源研究提供可靠的技术手段。后续可进一步扩大样品采集范围，结合多元统计分析，深入探究稀土元素指纹在肉苁蓉道地性评价中的应用价值。

参考文献：

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2025: 141-142.

[2] 刘昶. 煤灰中的稀土评估及其微纳米颗粒的环境指示意义[D]. 上海: 华东师范大学, 2023.

[3] 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]. 中国卫生检验杂志, 2007(3): 12-15.

[4] 陈亮, 张聪, 严璐佳, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定巴戟天中16种稀土元素[J]. 化学分析计量, 2024, 33(7): 12-17.

[5] 秦俊法, 陈祥友, 李增禧. 稀土的毒理学效应[J]. 广东微量元素科学, 2002(5): 1-10.

[6] 唐琼, 梁悦翔, 陈思伊, 等. 南宁市售22种药食同源中药材中稀土元素含量测定及其健康风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(17): 282-289.

[7] TAYLOR V F, TOMS A, LONGERICH H P. Acid digestion of geological and environmental samples using open-vessel focused microwave digestion[J]. Anal Bioanal Chem 2002, 372: 360-365.

[8] 佘运勇, 曹柳燕, 王文娟, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定海水中重金属元素的研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2026, 16(4): 561-574.

[9] 王梅, 曹春琪, 雷蓉, 等. 黄芩有效成分及外源性污染物的质量评价研究进展[J/OL]. 中华中医药学刊, 1-16[2026-02-13]. https://link.cnki.net/urlid/21.1546.R.20250912.1304.022.

[10] KOPRU S, CADIR M, SOYLAK M. Investigation of trace elements in vegan foods by ICP-MS after microwave digestion[J]. Biol Trace Elem Res, 2022, 200(12): 5298-5306.

[11] ALSEHLI B R M. Evaluation and comparison between a conventional acid digestion method and a microwave digestion system for heavy metals determination in mentha samples by ICP-MS[J]. Egyptian J Chem, 2021, 64(2): 869-881.

[12] 朱田田, 张菁, 晋玲, 等. 基于智能感官技术与化学计量学比较不同采收季节肉苁蓉的品质[J]. 中草药, 2025, 56(19): 7168-7177.

[13] 焦传珍, 魏振林, 田志环, 等. 应用ICP-MS测定野生肉苁蓉中的稀土元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2008(8): 1931-1932.

[14] 张元, 谢旭, 鹿传磊, 等. 干扰校正-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定植物样品中痕量稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(5): 741-750.

[15] 刘宝祥, 杨丽萍, 贺连智, 等. 基于ICP-MS和多元统计分析5个品种樱桃的矿物质元素差异[J]. 中国酿造, 2025, 44(5): 273-277.

[16] WANG Z M, DING L, LI T C, et al. Improved solvent-free microwave extraction of essential oil from dried *Cuminum cyminum* L. and *Zanthoxylum bungeanum* Maxim.[J]. J Chromatogr A, 2006, 1102(1/2): 11-17.

[17] 刘璐, 孟建卫, 刘爱琴, 等. HNO_3-HF体系微波消解-电感耦合等离子质谱法测定土壤和沉积物中的稀土元素[J]. 稀土, 2025, 46(6): 119-125.

[18] 肖细炼, 郭敏, 邵鑫, 等. 风化壳离子吸附型稀土矿中稀土元素含量测定与赋存形态研究[J]. 岩矿测试, 2024, 43(6): 866-879.

[19] 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.

[20] 曹俊飞, 王婷, 李剑, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定钨钼矿中多种微量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 863-875.

[21] 张立锋, 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.

[22] 刘倩, 夏淼, 杨晓灵. HNO_3-HCl混合酸-石墨消解仪消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定猪肝中全硒含量[J]. 食品安全导刊, 2024(3): 92-95.

[23] 杨永建, 夏莎莎, 李红华, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定茶叶中的砷、镉、铜、铅[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(12): 1611-1616.

[24] FU L, XIE H L, SHI S Y. Multielement analysis of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. essential oil using ICP-MS/MS[J]. Anal Bioanal Chem, 2018, 410(16): 3769-3778.

[25] ALSEHLI B R M. Evaluation and comparison between a conventional acid digestion method and a microwave digestion system for heavy metals determination in mentha samples by ICP-MS[J]. Egyptian J Chem 2021, 64(2): 869-881.