

萃取色谱富集_等离子体质谱测定海水中的超痕量稀土^①

张海政^② 阎欣 王秀丽

中国科学院地质研究所岩石圈构造演化开放研究实验室 北京 100029

陈宗团 徐立

厦门大学环境科学中心 厦门 361005

摘要 用 P507 萃淋树脂为固定相, HCl 为流动相, 在小柱($\phi 7\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) 上试验研究了海水中稀土元素(REE) 的分离富集条件以及 Ba 的干扰消除方法。以 5.0 mL/min 的流速大体积(1 L 海水) 上柱, 用 $50\text{ mL } 6\text{ mol/L HCl}$ 以 2.5 mL/min 的流速洗脱, 实现了海水中超痕量稀土的分离富集, 建立了一个 ICP-MS 测定海水中超痕量稀土的新方法。方法的检测限为 $0.05 \sim 2.62\text{ ng/L}$, 标准回收率大于 98%, 精密度(RSD, $n=7$) 小于 5%。

关键词 稀土元素 海水 等离子体质谱 萃取色谱

稀土元素因其具有独特的化学性质, 早已成为科学家们探索地质问题的重要手段之一。然而, 海洋学家在利用稀土元素研究海洋生态环境问题方面却在一开始就遇到了强大的阻力——难以圆满解决的分析化学问题。海水中的稀土元素含量非常低, 一般在 $0.001 \sim 1\text{ ng/L}$, 这个浓度低于现代所有分析仪器的检测限, 甚至比市场上直接购买到的高纯试剂中的稀土含量还要低, 所以, 要准确测定海水中的稀土含量就更加困难。

同位素稀释质谱法(ID-MS) 和中子活化技术(NAA)^[1~7] 是目前测定海水中稀土含量的两种主要方法, 这两种方法在地球化学研究中发挥了重要的作用。但是, 中子活化法要使用 $10 \sim 50\text{ L}$ 海水进行预富集, 给取样和运输都带来很大不便, 且样品处理耗时费力, 检测周期也较长。同位素稀释质谱法是目前为止最可靠的稀土测定技术, 但因其在样品处理过程中要加入价格昂贵的同位素稀释剂, 而且还不能给出如 Pr、Tb 等具有单一

同位素的稀土元素的数据, 使该法的应用受到限制。

等离子体质谱(ICP-MS) 是近十几年迅速发展起来的一种新的无机多元素分析技术, 其灵敏度高、谱线干扰少, 所以对多数样品来讲, 稀土元素的分析无需分离富集就可直接用其测定。然而, 海水具有很高的盐度(约 100 g/L) 会产生严重的基体效应, 且稀土元素的含量极低, 故在上机测定之前必须采取一种行之有效的分离富集方法, 将稀土元素与大量的基体元素分开并将其浓集。

海水中稀土元素分离富集的方法主要有 3 种: 氢氧化铁共沉淀与离子交换联用^[1,4~7]; 溶剂萃取法^[8]; 色谱法^[9]。但这些方法的共同缺点是在处理样品过程中使用大量的化学试剂, 导致本底偏高, 使测量精度和准确度都受影响。萃取色谱法兼备液液萃取和色谱法两者的优点, 分离效果好、试剂用量少, 已广泛应用于常规样品中稀土元素的分离富集^[10]。Mohammad B. Shabani

① 厦门大学海洋生态环境国家教委开放研究实验室基金资助课题(课题编号 MEE 9602)。

② 张海政 男, 工程师, 从事 ICP-MS 分析技术研究及应用工作。

等^[11]利用 C_{18} 为载体, 以二(2-乙基己基)磷酸 (HDEHP) 与 2-乙基己基磷酸酯 (H_2MEHP) 的混合液为固定相, HCl 为流动相成功地实现了海水中超痕量稀土元素的快速分离与富集, 该法所测数据与中子活化法以及溶剂萃取法所测数据基本一致。虽然该法与传统方法相比具有快速、简单、本底低的优点, 但是其固定相易流失, 致使柱子的重复使用率不高, 且在使用前必须先吸入固定相, 比较麻烦。

本文采用 P507 萃淋树脂为固定相, 以 HCl 为流动相, 克服了固定相易流失的缺点, 建立了一个快速、简单、试剂用量少、本底低的分离富集海水中稀土元素的方法, 且与传统法不同, 在上柱时无需加缓冲液。经该法分离富集后用等离子体质谱检测, 成功地测定了珠江口地区海水中的稀土含量。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HCl , 6 mol/L (经过标定)。 $NH_3 \cdot H_2O$, HNO_3 , 均为优级纯且经超净室亚沸蒸馏处理。用水为亚沸蒸馏纯水。

PHS-3C 型酸度计。 PQ II Turbo 型等离子体质谱仪 (VG 公司)。

萃取色层柱 $\phi 7mm \times 10mm$, P507 萃淋树脂 80~150 目 (上海跃龙化工厂)。

1.2 标准溶液

混合稀土标准溶液: 将光谱纯稀土氧化物酸溶后, 配成 1 g/L 的各单个稀土储备液, 然后经过逐级稀释配成混合稀土工作液, 其中各单个稀土的浓度为 5 $\mu g/L$, 并以 Cd (50 $\mu g/L$) 作为内标, 最终工作液的酸度为 0.5 mol/L HNO_3 。所有标准溶液均保存在聚乙烯材料的容器内。

1.3 器皿的洗涤

所有器皿都经过如下洗涤过程: 先用洗涤剂除去污垢灰尘, 用水洗净, 放入 3 mol/L

HNO_3 中在 60~70 $^{\circ}C$ 下浸泡 24 h, 用去离子水洗, 再用高纯水洗净, 然后用 2.5 mol/L HCl (经纯化) 浸泡, 使用时直接用高纯水冲洗 3~4 次即可。

1.4 仪器主要工作参数

入射功率 1.35 kW;

反射功率 < 5 W;

冷却气 (Ar) 流量 13 L/min;

辅助气 (Ar) 流量 0.5 L/min;

载气 (Ar) 流量 0.85 L/min;

进样速度 1.0 mL/min;

分辨率 (5% 峰高) 0.6~0.7 u;

取样锥直径 1.0 mm;

截取锥直径 0.7 mm;

测量方式 PC 扫描方式;

测量时间 60 s;

通道数 1 024;

扫描质量范围 105~180 u;

停留时间 320 μs 。

1.5 分离操作手续

取 500 mL 或 1 L 海水, 用 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 HCl 调节其 pH 至 2.5~3.0, 然后以 5 mL/min 的流速上柱 (柱子事先用 pH 为 2.6 的 HCl 溶液平衡过); 上柱完毕后用 10 mL pH 为 2.6 的 HCl 洗脱杂质 (主要为 Ba), 然后用 50 mL 6 mol/L 的 HCl 淋洗稀土, 洗脱速度为 2.5 mL/min.; 给洗脱液中加入 250 ng Cd 并将其在电热板上低温加热蒸干 (防止过干), 然后取下加入 1 mL 浓 HNO_3 , 再放回电热板上低温浓缩后转入 5 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀后上机测定。

2 结果与讨论

2.1 分离富集条件

2.1.1 上柱酸度及速度

在不同的酸度下, 稀土与柱上 P507 的结合能力将会不同。试验了 pH 在 2.5~5.0 时稀土在柱上的富集行为, 结果如表 1 所示。

当 pH 在 2.5~ 3.01 时所有稀土元素的回收率均在 95%~ 100.5%, pH 大于 3.01 时,回收不完全。选定 pH 为 2.5~ 3.0 为最佳上柱 pH 范围。

表 1 上柱酸度实验^①

元素	回收率/ %			
	pH 2.50	pH 3.01	pH 3.53	pH> 5.00
La	100.5	100.1	92.5	72.5
Ce	100.1	100.0	91.6	70.4
Pr	95.9	98.5	90.0	71.5
Nd	96.0	99.8	92.3	70.3
Sm	98.0	98.7	90.0	69.6
Eu	97.8	96.0	87.5	69.3
Gd	95.4	100.5	90.0	69.1
Tb	96.3	95.5	87.0	69.8
Dy	95.4	98.5	90.1	65.6
Ho	97.2	96.5	88.5	67.5
Er	98.3	95.5	86.5	68.6
Tm	95.1	95.5	86.5	69.0
Yb	96.4	95.0	88.0	65.0
Lu	95.0	95.5	86.5	64.6

① 试验溶液中各稀土的浓度均为 25 ng/L。

因为本研究采取 500~ 1 000 mL 的大体积上柱,所以上柱流速是影响本实验速度的关键问题。在 pH 为 2.5~ 3.0 条件下,试验了上柱流速对富集效果的影响,在试验过的所有流速(1.0~ 5.0 mL/min)下,所有稀土元素的回收率均在 95%~ 100.1%,表明富集效果很好(更高的上柱流速因条件所限未做)。

2.1.2 洗脱液的选择及洗脱速度和体积

分别以 HCl 和 HNO₃ 作为淋洗液进行试验,结果表明 HCl 的洗脱效果优于 HNO₃,且选择 6 mol/L HCl 作为最佳洗脱溶液。降低 HCl 浓度,则洗脱体积增大,耗时;增大 HCl 浓度虽然可以使洗脱体积减小,加快速度,但随之而来的本底增高却是得不偿失的。

洗脱速度试验(0.5~ 3.5 mL/min)的结

果表明,随洗脱流速的提高洗脱体积也相应增大,最佳洗脱速度为 2.5 mL/min。

洗脱体积试验中,每 10 mL 收集 1 次,共 5 次,分别按操作手续处理并测定,各次及总回收率列于表 2。结果表明,采用最佳洗脱速度,只需 50 mL 6 mol/L HCl 就可将全部稀土洗脱。

表 2 洗脱体积试验

元素	回收率/ %				
	1	2	3	4	5
La	97.3	2.8			
Ce	96.8	3.1			
Pr	96.5	3.8			
Nd	97.0	2.8			
Sm	95.9	3.0	0.5		
Eu	95.6	3.1	0.8		
Gd	94.6	3.5	0.3		
Tb	94.2	3.8	0.3		
Dy	94.5	3.6	0.4		
Ho	93.6	4.0	0.8		
Er	93.2	4.3	1.0		
Tm	90.6	5.6	1.8	0.6	
Yb	89.8	6.3	2.0	0.5	0.2
Lu	88.8	7.0	2.8	0.5	0.3

2.1.3 干扰及其消除

在用 ICP-MS 测量稀土的过程中, Ba 因生成 BaO⁺ 而对 Eu 的测定有影响,因此,要获得准确可靠的数据就必须在分离富集的过程中考虑将 Ba 与稀土分开。

在本法的上柱条件下,海水有一部分 Ba 也同稀土元素一起留在柱上,要消除 Ba 在测量过程中对 Eu 的干扰,就必须在洗脱稀土前先将 Ba 洗脱掉。通过试验本法确定用 10 mL pH 为 2.6 的 HCl 就可将 Ba 消除而不会将任何稀土洗脱下来,从而达到分离的目的。

2.2 检测限的测定

按分析手续分别进行了11次空白试验,并将分析结果进行统计处理,与文献[10]相同按3 δ 作为本法的检测限。检出限与空白值(B)均列于表3。与文献[10]进行比较,本法检测限普遍较低,空白值均低于文献[10],这主要是因为本法在预处理过程中使用试剂较少的结果。

表3 检测限及空白值

元素	$L_D/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$		$B/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$	
	本法	文献[10]	本法	文献[10]
La	0.18	3.3	1.35	4
Ce	0.74	2.9	1.75	20
Pr	0.51	0.5	0.67	1
Nd	1.23	0.6	1.65	3
Sm	0.43	0.8	0.79	10
Eu	0.10	0.7	0.30	4
Gd	0.44	0.9	0.79	10
Tb	0.07	0.8	0.14	1
Dy	0.16	1.1	0.51	10
Ho	0.09	1.0	0.21	1
Er	0.13	1.2	0.44	4
Tm	0.05	0.8	0.15	2
Yb	0.06	1.2	0.39	5
Lu	0.08	—	0.16	3

2.3 准确度与精密度

按文献[9]所述配成合成海水,再按海水中各稀土元素的含量和配比将混合稀土标液加入合成海水中,按分析手续进行了7次标准回收试验,结果列于表4。可以看出回收率均在98%以上,表明本法准确可靠。

表5是REE 9号海水样4次(因所取海水有限,只能测4次)测量结果的统计值。从表4和表5所列结果看,本法的RSD在1%~5%,这个精度可以与成本昂贵的同位素稀释法相媲美。

2.4 海水中稀土的测定

按照分析手续对在珠江口地区河海交界处采集到的十几个海水样品进行了分离测定,结果列于表6。由于海水采集量较少,故每个样品只进行了一次分析测定。

表4 标准回收试验

元素	$\rho_B/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$		回收率/%	RSD/%
	加入量	测得值 ^①		
La	20	19.96	99.8	1.36
Ce	20	20.02	100.1	2.45
Pr	5	4.95	99.0	1.98
Nd	20	19.70	98.5	1.02
Sm	5	5.03	100.6	2.01
Eu	5	4.98	99.6	2.58
Gd	5	4.91	98.2	2.98
Tb	5	4.93	98.6	2.35
Dy	5	4.98	99.6	1.86
Ho	5	4.97	99.4	2.65
Er	5	4.91	98.2	1.78
Tm	5	4.92	98.4	2.13
Yb	5	4.93	98.6	1.12
Lu	5	4.90	98.0	2.37

① 测得值为7次测量的平均值。

表5 REE 9号海水样4次测量结果

元素	$\rho_B/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$					RSD/
	分次测定值				$\bar{x}$	%
La	12.00	11.89	12.10	11.83	11.96	1.00
Ce	8.89	8.78	9.05	8.54	8.82	2.43
Pr	1.45	1.35	1.41	1.39	1.40	3.60
Nd	7.33	7.41	7.15	7.50	7.35	2.03
Sm	1.14	1.11	1.21	1.09	1.14	4.61
Eu	0.28	0.27	0.30	0.28	0.28	4.45
Gd	2.01	1.98	2.04	1.97	2.00	1.58
Tb	0.25	0.26	0.27	0.25	0.26	3.68
Dy	1.69	1.61	1.72	1.68	1.68	2.77
Ho	0.45	0.42	0.47	0.44	0.45	4.62
Er	1.39	1.33	1.42	1.36	1.38	2.81
Tm	0.18	0.17	0.19	0.18	0.18	4.54
Yb	1.40	1.36	1.42	1.38	1.39	1.86
Lu	0.21	0.19	0.20	0.19	0.20	4.43

表 6 海水中稀土分量分析结果

元素	$\rho_B / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$									
	REE 7	REE 8	REE 9	REE 10	REE 11	REE 12	REE 13	REE 14	REE 15	REE 16
La	13.88	11.82	12.00	16.24	9.31	27.92	13.93	11.65	12.84	15.76
Ce	21.84	11.95	8.89	13.11	11.02	12.41	10.12	10.22	9.00	9.79
Pr	2.28	1.93	1.45	2.62	2.24	4.94	2.10	2.01	2.11	3.47
Nd	12.79	8.02	7.33	11.15	11.40	17.14	7.86	8.39	8.70	16.43
Sm	1.83	1.32	1.14	1.95	2.24	2.59	1.54	1.95	2.33	3.11
Eu	0.29	0.45	0.28	0.49	0.44	0.64	0.41	0.59	0.62	0.97
Gd	2.24	1.97	2.01	2.49	3.06	4.41	2.57	3.54	2.67	4.67
Tb	0.32	0.21	0.25	0.39	0.47	0.79	0.40	0.46	0.41	0.69
Dy	1.79	1.50	1.69	2.48	2.83	4.92	3.10	3.47	3.34	4.84
Ho	0.48	0.27	0.45	0.65	0.77	1.35	0.82	0.95	0.83	1.30
Er	1.58	0.99	1.39	1.70	2.35	4.00	2.17	2.86	2.07	3.81
Tm	0.31	0.13	0.18	0.20	0.34	0.71	0.28	0.44	0.36	0.64
Yb	1.86	0.75	1.40	1.51	2.26	3.99	2.63	2.90	2.12	4.02
Lu	0.28	0.10	0.21	0.20	0.40	0.67	0.32	0.34	0.30	0.60

3 结语

本文研究的方法以前未见文献报道。该方法的特点是灵敏度高、准确可靠、手续简便,试剂用量少,因而减少了污染的机会,测量本底较低。

该分离富集法是在酸性介质中进行,并采用大体积上柱。它不仅适用于高盐度海水中 REE 的分离富集,而且还可推广应用到河、湖、地下、地热水等样品的分析中去。

因目前条件所限,分离富集速度比预想的要慢,预处理一批(8个)样品大约需要 3 h 左右,提高速度还有待研究。

4 参考文献

- 1 Elderfield H, Greaves M J. The Rare Earth Elements in Seawater. *Nature*. 1982, 296(5852): 214.
- 2 De Bear H J W, Bacon M P, Brewer P G. Rare Earth Elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim Cosmochim Acta*. 1985, 49(10): 1943.
- 3 De Bear H J W, Brewer P G, Bacon M P. Anomalies in Rare Earth Distributions in Seawater; Gd and Tb. *Geochim Cosmochim Acta*. 1985, 49(10): 1961.
- 4 Goldberg E D, Koide M, Schmitt R A, et al. Rare-earth Distributions in the Marine Environment. *J Geophys Res*. 1963, 68(16): 4209.
- 5 Piegras D G, Wasserburg G J, Dasch E J. The Isotopic Composition of Nd in Different Ocean Masses. *Earth Planet Sci Lett*. 1979, 45(2): 223.
- 6 Piegras D G, Wasserburg G J. Neodymium Isotopic Variations in Seawater. *Earth Planet Sci Lett*. 1980, 50(1): 128.
- 7 Klinkhammer G, Elderfield H, Hudson A. Rare Earth Elements in Sea Water Near Hydrothermal Vents. *Nature*. 1983, 305(5893): 185.
- 8 Mohammad B Shabani, Tasuku Akagi, Hiroshi Shimizu, et al. Determination of Trace Lanthanides and Yttrium in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Preconcentration with Solvent Extraction and Back-extraction. *Anal Chem*. 1990, 62(12): 2709.
- 9 Bettinelli M, Spezia S. Determination of REEs in Seawater by IC-ICP-MS. *Atom Spectro*. 1995(4): 133.
- 10 张海政, 伊丽莹. 萃取色层分离分光光度测定岩石中钍与稀土的研究. *地质科学*. 1992(2): 170.
- 11 Mohammad B Shabani, Tasuku Akagi, Akimasa Masuda. Preconcentration of Rare Earth Elements in Seawater by Complexation with Bis(2-ethylhexyl) Hydrogen Phosphate and 2-Ethylhexyl Dihydrogen Phosphate Adsorbed on a C₁₈ Cartridge and Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal Chem*. 1992, 64(5): 737.

(收稿日期: 1997_01_03 修回日期: 1997_04_30)

Determination of Ultra_trace REE in Seawater by ICP_MS with Extractive Chromatographic Separation and Preconcentration

Zhang Haizheng, Yan Xin, Wang Xiuli

(Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029)

Chen Zongtuan, Xu Li

(Xiamen University, Xiamen, 361005)

Using 2-ethylhexylhydrogen-2-ethylhexyl phosphonate [HEH(EHP)] as a stationary phase and HCl as an eluent, the experimental conditions for separation and preconcentration of REEs on a small chromatographic column ($\phi 7\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) was studied. By passing 1 L seawater (pH 2 ~ 3) through the column at a flow rate of 5.0 mL/min and using 50 mL 6 mol/L HCl for the elution of REEs, quantitative separation of REEs can be obtained and a method for determination of ultra_trace REEs in seawater by ICP_MS was developed. The detection limits for REEs are in a range of 0.05~ 2.62 ng/L. Recoveries for REEs are better than 98% with precision of less than 5% ($n=7$).

Key words: rare earth elements(REE), seawater, inductively coupled plasma mass spectrometry, extractive chromatography