

文章编号: 0254-5357(2005)04-0262-06

# 高效液相色谱-催化伏安法测定稀土元素

马力<sup>1</sup>, 陈永乐<sup>1</sup>, 夏艳秋<sup>2</sup>, 孙咏梅<sup>3</sup>, 甘尉棠<sup>3</sup>

(1. 天津地质研究院, 天津 300061; 2. 葫芦岛锌厂高纯研究所, 辽宁 葫芦岛 125003;  
3. 南开大学化学系, 天津 300071)

**摘要:**报道了  $\text{Ag}(\text{Hg})-\text{Pt}-\text{Ag}$  三电极系统, 流动型固体电极微电解池作为高效液相色谱的催化伏安检测器, 用于  $\text{Ho}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Gd}$  四种稀土元素的分离与检测。比较详细地讨论了稀土元素在银汞膜电极上的吸附催化过程, 实验证明这是一个络合吸附过程, 其检出限可达  $4 \mu\text{g/L}$ , 确定了络合物的络合比。

**关键词:** 稀土元素; 高效液相色谱; 催化伏安检测器

**中图分类号:** O657.72; O614.33

**文献标识码:** A

17 种稀土元素在极谱上除  $\text{En}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Yb}$  有三价至二价的还原波,  $\text{Ce}$  有三价至四价的氧化波外, 其他三价稀土元素的还原波均在氢波之后,  $-1.8 \sim -2.0 \text{ V}(\text{SCE})$ , 因此, 很难用于极谱分析。经过多年的研究, 高小霞<sup>[1]</sup>和姚修仁等<sup>[2]</sup>提出许多高灵敏度的催化波、络合吸附波体系, 进行微量稀土元素测定。但由于稀土元素化学性质十分相似, 还原电位极为相近, 目前极谱仪的分辨率尚无法把它们分开<sup>[3]</sup>, 因此进行极谱测定前必须先进行稀土元素的分离<sup>[4~7]</sup>。文献<sup>[4, 7]</sup>报道了用 40 min 在高效液相色谱(HPLC)中进行单一稀土元素分离并立即连续进行伏安极谱检测的方法。由于固体电极便于在工作电极上对待测元素进行预电积、富集(包括待测元素在工作电极上进行预电解还原、吸附电积或“接着”、修饰等), 因此能明显地提高测定灵敏度<sup>[8]</sup>。

本文用流动型固体电极微电解池为催化伏安检测器, 连续测定了经 HPLC 分离的  $\text{Ho}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Cd}$  四种稀土元素, 并讨论了其在银汞膜电极上的吸附催化过程。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及主要试剂

YT 510 型稀土元素分析仪(南开大学、天津地质研究院、天津电子仪器技术研究所联合研制)<sup>[4]</sup>; JP-2A 型极谱仪(成都仪器厂); TA-1 型自动伏安仪(厦门第二分析仪器厂)<sup>[8]</sup>; 催化伏安检测器(自制, 见图 1)。

极谱底液:  $0.03 \text{ g/L}$  铜铁试剂(北京化工厂);  $0.01 \text{ g/L}$  聚乙烯醇和  $0.03 \text{ mol/L}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。

氨底液: 分别取  $200 \text{ g}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $500 \text{ mL}$  氨水和  $25 \text{ g}$  无水  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  配成  $1000 \text{ mL}$ , 再从中取  $40 \text{ mL}$  稀释至  $100 \text{ mL}$ 。

锌标准溶液:  $1 \text{ g/L}$ ; 淋洗液:  $0.2 \text{ mol/L}$   $\alpha$ -羧基异丁酸( $\alpha$ -HIBA);  $\text{Ho}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Gd}$  稀土标准溶液浓度各为  $0.1 \text{ g/L}$ 。

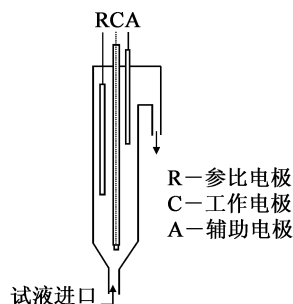


图1 催化伏安检测器结构

Fig. 1 Configuration of voltammetric detector

收稿日期: 2005-03-15; 修订日期: 2005-06-29

作者简介: 马力(1960-), 女, 辽宁绥中人, 高级工程师, 从事电化学仪器的研制和应用工作。

1.2 电极前处理

使用前,将含 1 mg/L Zn 的氨底液泵入微电解池内,加电压扫描,在 -1.3 V 左右出现正常的锌波,还原 10 min 即可使用。

1.3 实验方法

取 0.8 μg Nd 于 10 mL 比色管中,加入 1 滴 0.1 g/L 甲基红、4 滴 100 g/L NH<sub>4</sub>OH,用 0.1 mol/L HCl 中和至红色并过量 2 滴,加入 0.3 mL 1 g/L 铜铁试剂、1 mL 0.01 g/L 聚乙烯醇,用 0.1 mol/L NH<sub>4</sub>OH 和 0.1 mol/L HCl 调至微红( pH 4.5 ~ 6 ),用水稀释至刻度摇匀。用 Ag( Hg ) - Pt - Ag 微电解池在 JP - 2 示波极谱仪上,用阴极化、导数部分、起始电位 -1.4 V、流速 2 ~ 3 mL/min 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 稀土元素的催化伏安波形

稀土元素在 -1.65 V 左右产生清晰灵敏的催化伏安波<sup>[1]</sup>。本文在起始电位 -1.00 V,终止电位 -1.80 V,扫描时间 2 s,清洗、润湿、进样时间均为 1 s 的条件下得到催化伏安图( 图 2 )。实验表明,稀土元素浓度在 0.4 ~ 2.0 mg/L 与峰高( 峰电流  $I_p$ , 全文同 )呈线性关系( 图 3 ),检测下限为 0.004 mg/L。

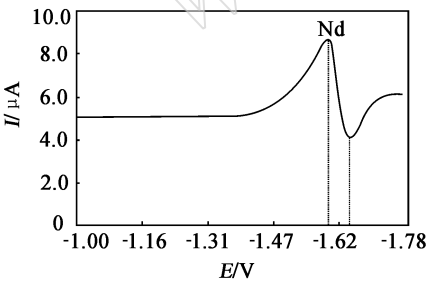


图 2 稀土元素催化伏安图

Fig. 2 Catalytic voltammogram of rare earth elements

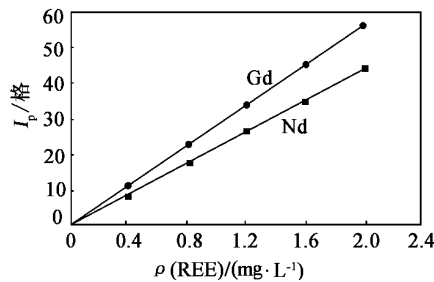


图 3 Gd 和 Nd 的工作曲线

Fig. 3 Calibration curve of Gd and Nd

2.2 催化伏安体系最佳条件的选择

2.2.1 极谱底液浓度的影响

试验表明,NH<sub>4</sub>Cl 浓度对稀土元素催化波影响很大。在 0.02 ~ 0.05 mol/L,峰高变化平缓且灵敏度较高。在体系中加入极稀的 NH<sub>4</sub>OH 和 HCl 调节酸度,以保持体系内 NH<sub>4</sub>Cl 浓度不变。本试验选择 NH<sub>4</sub>Cl 浓度为 0.03 mol/L,稀土元素 Nd 质量浓度为 0.08 mg/L。

当铜铁试剂( Cup )浓度较小时,稀土峰高随之迅速增加;当 Cup 浓度超过某一峰值后,峰高变化趋于平缓。本实验选择 Cup 浓度为  $1.93 \times 10^{-4}$  mol/L。

聚乙烯醇浓度对稀土峰高影响不大。本实验选择聚乙烯醇浓度为 0.01 g/L。

2.2.2 体系酸度的影响

试验了体系酸度对测定值的影响。表 1 的结果表明,pH < 2,稀土不出峰;pH > 7,灵敏度降低;pH 在 4 ~ 6 时,对峰高的影响不大,且灵敏度较高。故实验选择甲基红为指示剂( pH 变色范围为 4.4 ~ 6.2 )指示体系酸度,用极稀的 NH<sub>4</sub>OH 和 HCl 调节体系的酸度。

表 1 酸度对峰高的影响  
Table 1 Effect of pH on peak high

| pH   | $I_p$ /格 | 峰电位   |
|------|----------|-------|
| 2.56 | 无峰       | -     |
| 3.08 | 115      | -1.65 |
| 4.00 | 51       | -1.68 |
| 4.95 | 50       | -1.65 |
| 6.20 | 47       | -1.65 |
| 7.02 | 38       | -1.65 |
| 7.72 | 27       | -1.62 |

2.2.3 流速的影响

催化伏安检测器如图 1 所示。利用蠕动泵将试液自下而上泵入电解池,在扫描速率不变的情况下,必须使扩散层厚度大于电极表面反应层的厚度,即  $\delta_{2p} > \delta$  (图 4)。随试液流速加快,测定电流也随之增加<sup>[8]</sup>。当流速继续增加时,由于电极表面吸附层超过单层的吸附量,电极内阻加大而使峰电流下降,电位负移(图 5)。

2.3 络合吸附波的证明

在 NH<sub>4</sub>Cl 底液中铜铁试剂( Cup )在 -1.70 ~ -1.80 V( SCE )处有一小波,加入稀土元素( 如 Nd、Sm、Gd )后,波高明显增加且与加入量成正比。因稀土离子

$\text{RE}^{3+}$  在此电位不还原,而是  $\text{RE}^{3+}$  与  $\text{Cu}_p$  形成络合物后吸附在电极表面上,致使其中  $\text{Cu}_p$  分步还原。

2.3.1 起始电位的影响

Anson<sup>[9]</sup>认为,电极表面的吸附,其吸附量受电势的控制,随着电极表面电荷的变化,吸附量也有很大变化。图6表明峰高随着起始电位的变化而变化(扫描速率不变),说明此波有吸附性。

2.3.2 扫描速率对峰高峰电位的影响

在伏安法中当电极反应可逆时,符合能斯特方程。Randles – Sevcik 推导出:

$$I_p = 269\ n^{3/2}\ AD^{1/2}\ v^{1/2}\ C_0$$

式中, $I_p$ 为峰电流; $A$ 为电极面积; $D$ 为扩散系数; $v$ 为扫描速率; $C_0$ 为反应物浓度。作者研究了峰高峰电位与扫描速率的关系,以  $I_p$  对  $v^{1/2}$  作图。由图7可见, $I_p \sim v^{1/2}$  曲线偏离了 Randles 公式中  $I_p \sim v^{1/2}$  所示的直线关系,曲线向上翘。当扫描速率增加8倍时,峰电流负移0.14 V,说明此波有吸附性<sup>[9]</sup>。

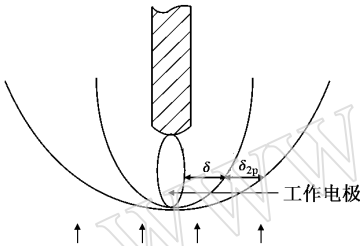


图4 Prande 界层厚度与扩散层厚度关系  
Fig. 4 Relationship between the thickness of Prande layer and diffusion layer

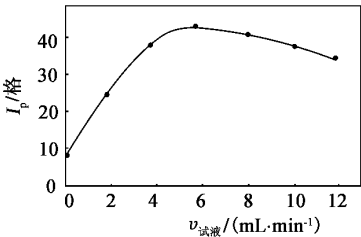


图5 流速对峰高的影响  
Fig. 5 Effect of flow rate on peak high

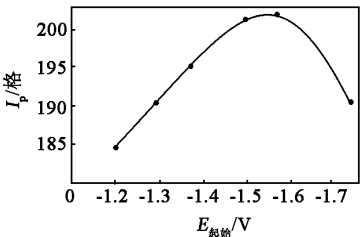


图6 起始电位对峰高的影响  
Fig. 6 Effect of initial voltage on peak high

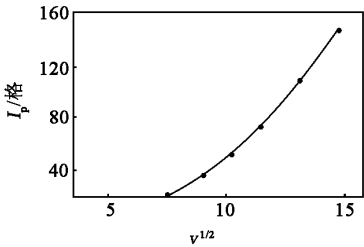


图7 扫描速率对峰高的影响  
Fig. 7 Effect of sweep rate on peak high

2.3.3 静止时间对峰高的影响

由图8(a)可见,静止时间( $t_{\text{静止}}$ )越长,电极上吸附富集了更多的反应物,导致峰电流增高,说明反应物有吸附。由图8(a)求出达到吸附平衡的时间为150 s,这是一个较慢的平衡过程。

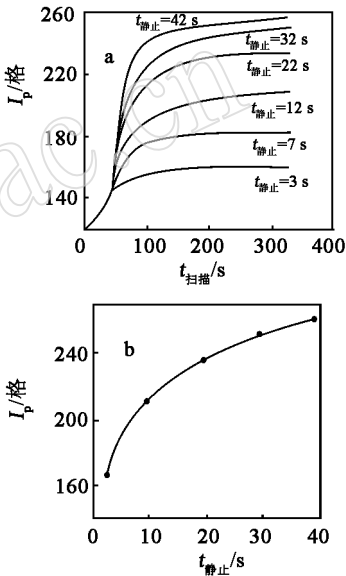


图8 静止时间对峰高的影响  
Fig. 8 Effect of static time on peak high  
a—扫描时间、静止时间对峰高的影响;  
b—静止时间对峰高的影响。

2.3.4 温度系数的测定

此络合物的温度系数(4.5 ~ 88 ℃)测定见图9。

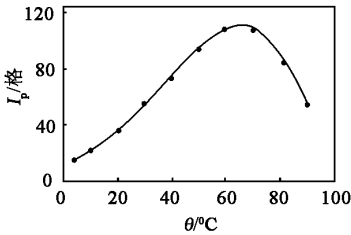


图9 温度对峰高的影响  
Fig. 9 Effect of temperature on peak high

根据温度系数的定义,  $\alpha = \ln I_p / \ln \theta$ , 可得  $\theta$  为 4.5 ~ 31 ℃,  $\alpha = 3.4\% / \text{℃}$ ;  $\theta$  为 31 ~ 48 ℃,  $\alpha = 3.64\% / \text{℃}$ ;  $\theta$  为 48 ~ 70 ℃,  $\alpha = 0.45\% / \text{℃}$ ;  $\theta$  为 70 ~ 88 ℃,  $\alpha = -6.82\% / \text{℃}$ 。由图 9 可见, 电极表面的吸附和脱附两种相反过程同时发生。当  $\theta < 70 \text{ ℃}$  时, 吸附大于脱附, 温度系数为正值; 当  $\theta > 70 \text{ ℃}$  时, 脱附大于吸附, 温度系数为负值。由温度系数可以看出, 此络合物波具有吸附性质。

2.3.5 循环伏安图

图 10 为稀土 - 铜铁试剂 - 聚乙烯醇 - 氯化铵体系的循环伏安图。

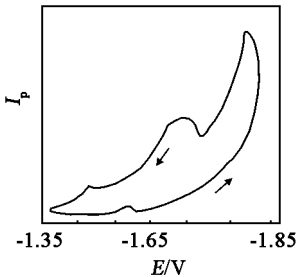


图 10 循环伏安图

Fig. 10 Cyclic voltammetric diagram  
0.25 mg/L 稀土 Nd - 0.03 g/L Cup - 0.01 g/L 聚乙烯醇 - 0.03 mol/L NH<sub>4</sub>Cl 体系,  
起始电位 -1.25 V, 终止电位 -1.85 V, 扫描速率 100 V/s。

稀土催化伏安体系正扫时有尖而高的还原波, 回扫时不出现相应的氧化波, 说明电极过程是一个不可逆过程。

综合以上实验, 峰高与起始电位有关。  $I_p \sim v^{1/2}$  曲线偏离了 Randles 公式中  $I_p \sim v^{1/2}$  所示的直线关系, 增加静止周期, 波高增高及循环伏安图正扫有峰, 而回扫无波等事实, 可以说明  $\text{RE}^{3+} - \text{Cup}$  的络合物具有较强的吸附性能, 该波是一种络合吸附波。

2.4 络合物组成的研究

$\text{RE}^{3+}$  与 Cup 的反应可写成<sup>[1]</sup>:  
 $\text{RE} + n\text{Cup} = (\text{RE})(\text{Cup})_n$   
则:  $\beta = [(\text{RE})(\text{Cup})_n] / [\text{RE}][\text{Cup}]^n$   
将 RE 全部生成  $(\text{RE})(\text{Cup})_n$  时最大催化电流记作  $I_{\text{max}}$ 。若以  $1/I$  对  $1/[\text{Cup}]^n$  作图,  $n$  分别取 1、2、3 等整数, 获得直线关系的  $n$  值即为进入络合物中 Cup 的数目。将表 2 中的  $1/I_p$  对  $1/C_{\text{Cup}}^n$  作图, 仅当  $n=1$  时, 获得直线, 因此 RE 与 Cup 为 1 : 1 络合。将直线外推得  $I_{\text{max}}$ , 再由直线的斜率求得稳定常数  $\beta$ , 结果列于表 3。

稀土与铜铁试剂络合物结构式可写成:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{O}-\text{RE}-\text{Cl} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{O}=\text{N} \qquad \text{Cl} \end{array}$$

表 2  $1/I_p$  对  $1/C_{\text{Cup}}^n$  关系

| Table 2 Relationship between $1/I_p$ and $1/C_{\text{Cup}}^n$ |                         |                                  |                                 |                                   |                                   |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $I_p/\text{格}$                                                | $1/I_p(\times 10^{-3})$ | $C_{\text{Cup}}(\times 10^{-5})$ | $1/C_{\text{Cup}}(\times 10^3)$ | $1/C_{\text{Cup}}^2(\times 10^6)$ | $1/C_{\text{Cup}}^3(\times 10^9)$ |
| a( b ) <sup>①</sup>                                           | a( b )                  | a( b )                           | a( b )                          | a( b )                            | a( b )                            |
| 14( 15 )                                                      | 71.4( 66.7 )            | 2.58( 2.58 )                     | 38.7( 38.7 )                    | 1503( 1503 )                      | 58050( 58050 )                    |
| 39( 43 )                                                      | 25.6( 23.3 )            | 0.64( 0.64 )                     | 15.5( 15.5 )                    | 241.2( 241.2 )                    | 3645( 3645 )                      |
| 64.5( 67.5 )                                                  | 15.5( 14.8 )            | 12.9( 12.9 )                     | 7.74( 7.74 )                    | 59.5( 59.5 )                      | 464.4( 464.4 )                    |
| 92.5( 92.5 )                                                  | 10.8( 10.8 )            | 19.3( 19.3 )                     | 5.16( 5.16 )                    | 26.6( 26.6 )                      | 137.4( 137.4 )                    |
| 105( 105 )                                                    | 9.52( 9.52 )            | 25.8( 25.8 )                     | 3.87( 3.87 )                    | 14.9( 14.9 )                      | 58.1( 58.1 )                      |
| 120( 120 )                                                    | 8.33( 8.33 )            | 32.2( 32.2 )                     | 3.09( 3.09 )                    | 9.18( 9.18 )                      | 29.4( 29.4 )                      |
| 148( 136 )                                                    | 6.76( 7.35 )            | 38.7( 38.7 )                     | 2.59( 2.59 )                    | 6.71( 6.71 )                      | 17.3( 17.3 )                      |
| 148( 152 )                                                    | 6.68( 6.68 )            | 45.0( 45.0 )                     | 2.22( 2.22 )                    | 6.94( 6.94 )                      | 11.0( 11.0 )                      |
| 152( 172 )                                                    | 6.58( 5.8 )             | 51.3( 51.3 )                     | 1.95( 1.95 )                    | 3.79( 3.79 )                      | 7.37( 7.37 )                      |

① a 为  $\rho(\text{Nd}) = 0.08 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{聚乙烯醇}) = 0.01 \text{ g/L}$ ,  $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.03 \text{ mol/L}$ ; b 为  $\rho(\text{Nd}) = 0.16 \text{ mg/L}$ , 其余同 a。

表 3 稳定常数  $\beta$  的比较

| Table 3 A comparison of two stability constants |                           |                     |                       |
|-------------------------------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------|
| No.                                             | $I_{\text{max}}/\text{格}$ | 斜率( $\times 10^6$ ) | $\beta \times 10^3$ ) |
| a                                               | 357                       | 1.76                | 1.60                  |
| b                                               | 333                       | 1.70                | 1.77                  |

2.5 Ho、Dy、Tb、Gd 的 HPLC 分离催化伏安检测

采用梯度淋洗方法, 用 HPLC 分离了 Ho、Dy、Tb、Gd 四种稀土元素, 并用催化伏安检测器检测, 试验流程见图 11。色谱分离条件如下:

① 色谱柱:  $\phi 4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$  YSG -  $\text{SO}_3\text{Na}$  型阳离子交换树脂,  $10 \sim 15 \text{ }\mu\text{m}$ ; 柱温  $50 \text{ }\text{℃}$ ; 淋洗

液为  $\alpha$ -羟基异丁酸(  $\alpha$ -HIBA ),A 液:0.1 mol/L, pH 4.4; B 液:0.2 mol/L, pH 5.6; 70/30( A/B )  
40 min $\rightarrow$ 1/99( A/B )。流速 0.9 mL/min。

② 伏安检测条件:检测底液 0.03 g/L Cup - 0.01 g/L 聚乙烯醇 - 0.03 mol/L NH<sub>4</sub>Cl; pH 4 ~ 6; 进入伏安检测器的柱出液流速 0.3 mL/min; 检测液

流速 2.4 mL/min; 扫描电位 -1.4 V  $\xrightarrow{3s}$  -2.6 V。  
③ 光度检测条件:显色液 0.6 g/L 偶氮砷Ⅲ + 0.15 mol/L 氯乙酸 - NaOH 缓冲溶液( pH = 2.5 ); 进入光度检测器的柱出液流速 0.6 mL/min; 显色液流速 0.3 mL/min; 检测波长 658 nm; 进样量:3 g/L 的稀土元素溶液进样量为 2.5  $\mu$ L。

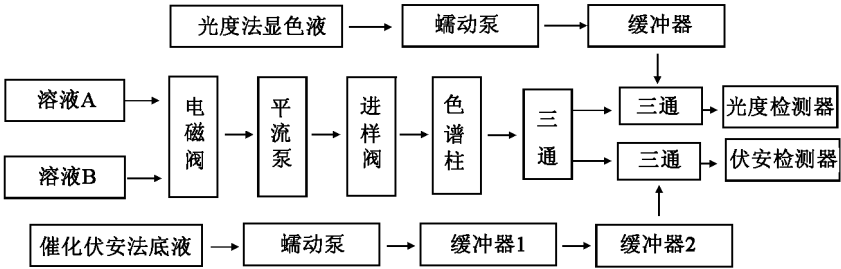


图 11 试验流程图

Fig. 11 Block diagram of instrumental configuration

考察了淋洗液  $\alpha$ -HIBA 对催化伏安检测稀土元素的影响,发现  $\alpha$ -HIBA 的加入使峰电位负移至 -1.80 V 左右,且随着  $\alpha$ -HIBA 浓度的增加,峰高随之降低(表 4)。

为此,将柱出液分流,使进入检测器的  $\alpha$ -HIBA 浓度不至于影响检测灵敏度。通过实验选择 0.1 mol/L  $\alpha$ -HIBA pH 4.4 和 0.2 mol/L  $\alpha$ -HIBA pH 5.6 的浓度 - 酸度混合梯度,在柱出口处增加了一个三通,使 1/3 的柱出液进入检测器,8 ~ 10 倍的伏安底液与之反应,使 HIBA 浓度降至最低。另一部分柱流出液进入光度检测器,便于同时监测,见图 11。Ho、Dy、Tb、Gd 的色谱分离图见图 12。

在银汞膜电极上的催化伏安波是一个络合吸附波。  
② 稀土离子与铜铁试剂形成络合物,其络合比为 1 : 1。  
③ 这种催化伏安法可用于 HPLC 柱出液的催化伏安检测,对稀土元素进行在线分析。

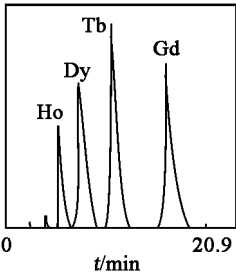


图 12 Ho、Dy、Tb、Gd 的色谱图

Fig. 12 Chromatograms of Ho, Dy, Tb, Gd

表 4 淋洗液  $\alpha$ -HIBA 对峰高的影响<sup>①</sup>

Table 4 Effect of HIBA concentration on peak high

| $c_{\text{HIBA}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $I_p / \text{格}$ | $E_p / \text{V}$ |
|------------------------------------------------------|------------------|------------------|
| 0                                                    | 35               | -1.82            |
| 0.005                                                | 24               | -1.82            |
| 0.01                                                 | 13               | -1.82            |
| 0.015                                                | 10               | -1.80            |
| 0.02                                                 | 8                | -1.80            |

① 以 Gd 为试验对象,25 mL 试验溶液中含 2  $\mu$ g Gd、0.03 g/L 铜铁试剂、0.01 g/L 聚乙烯醇、0.03 mol/L NH<sub>4</sub>Cl。

3 结论

① 稀土 - 铜铁试剂 - 聚乙烯醇 - 氯化铵体系

4 参考文献

[1] 高小霞. 极谱催化波[M]. 北京:科学出版社,1991.579.  
[2] 姚修仁,周继兴,尹明,等. 钬铈钪钽稀土元素的极谱吸附催化波的研究[J]. 分析化学,1983,7(11): 818—820.  
[3] 黎拒难,张朝利,彭晖. 稀土(Ⅲ)-偶氮胂Ⅲ络合物极谱吸附波的研究[J]. 电分析化学进展,1999,66.  
[4] 陈永乐,马力,甘尉棠. 高效液相色谱分离与催化伏安法联机测定微量重稀土元素 Gd、Tb、Dy、Ho、Er[A]. 第四届全国电分析化学学术论文集[C]. 1990,434.  
[5] 甘尉棠,刘六战,余志芳,等. 轻稀土元素的高压液相

- 色谱分离及催化伏安法测定[J]. 分析化学, 1983, 11(6): 413—417.
- [6] 甘尉棠, 狄晓威, 李晶, 等. 稀土元素的色-极谱分析[J]. 分析化学, 1985, 13(1): 11—16.
- [7] 甘尉棠, 董承超, 马力, 等. 用高效液相色谱分离催化伏安法检测微量稀土元素——Gd、Tb、Dy、Ho、Er[J]. 分析化学, 1991, 19(8): 965—967.
- [8] 陈永乐, 杨孙措. 膜伏安法及其在分析化学中的应用[M]. 北京: 地质出版社, 1987. 26.
- [9] Anson F C[美]. 电化学和电分析化学[M]. 黄蔚曾等编译. 北京: 北京大学出版社, 1983.

## Determination of Rare Earth Elements by HPLC with Catalytic Voltammetry

MA Li<sup>1</sup>, CHEN Yong-le<sup>1</sup>, XIA Yan-qiu<sup>2</sup>, SUN Yong-mei<sup>3</sup>, GAN Wei-tang<sup>3</sup>

(1. Tianjin Institute of Metallurgy and Geology, Tianjin 300061, China;

2. High Purity Institute, Huludao Factory of Zinc Metallurgy, Huludao 125003, China;

3. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** In this paper, a voltammetric detector using a flowing micro-electrolyzer with Ag(Hg)-Pt-Ag triple electrode system for the determination of rare earth elements by HPLC has been developed. Ho, Dy, Tb, Gd are separated and detected successfully by the system. The adsorption and catalysis processes of rare earth elements on the Ag(Hg) membrane electrodes have been discussed in detail. The results show that it is a complexing adsorption process and the coordination number of the complex is also determined. The detection limits for rare earth elements are 4  $\mu\text{g/L}$ .

**Key words:** rare earth; high performance liquid chromatography (HPLC); voltammetric detector