

离线固相萃取螯合富集分离-ICP-MS 测定海水中的稀土元素

刘 瑶, 宋金明, 林 强, 于 颖, 孙玲玲, 温廷宇

(中国科学院 海洋研究所分析测试中心, 山东 青岛 266071)

摘要: 通过测定条件优化、方法比对等实验建立了一种固相萃取小柱离线螯合富集分离电感耦合等离子体质谱仪测定海水中稀土元素的方法。海水样品通过调节 pH 后, 进入 VAC ELUT SPS24 Agilent 圆形固相萃取装置, 其主要基体物质的去除率高于 97%; 萃取富集的优化条件是海水样品 pH 4.0~7.0, 海水进入萃取柱速率 2 mL/min, 硝酸洗脱液浓度为 1 mol/L; 方法对稀土元素的加标回收率为 83%~108%, 14 种稀土元素的检出限为 0.057~0.613 ng/L, RSD<10 %; 该方法与氢氧化铁共沉淀法富集稀土元素比对测定结果一致, 方法具有准确度与精密度高、操作简便快速等优点, 可用于海水样品中稀土元素的定量精确测量。

关键词: 稀土元素; 固相萃取; 富集分离; ICP-MS 测定; 海水

中图分类号: O657, O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2017)09-0034-07

DOI: 10.11759/hyxx20170315001

海水中稀土元素对海洋地球化学研究过程有非常重要的“指示”作用^[1-2]。但是海水中的稀土元素含量非常低, 处于 ng/L 范围, 欲准确测定痕量稀土元素必须借助高灵敏度、低检出限的设备和方法。目前测定海水中稀土元素的含量主要采用同位素稀释质谱法^[3]和中子活化技术^[4]两种方法, 这两种方法在地球化学研究中发挥了重要作用, 但是都存在一定的局限性^[5-6]。其中, 同位素稀释质谱法在样品处理过程中需要加入价格昂贵的同位素稀释剂, 成本高, 而且不能实现如 Pr、Tb 等具有单一同位素的稀土元素的测定; 而中子活化法只能测定 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Tm、Lu 8 个元素, 而且样品处理耗时费力, 检测周期长。

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)具有干扰少、检出限低、动态线性范围宽及能进行多元素同时分析的特点, 已广泛应用于许多环境样品中超痕量稀土元素的测定^[6-8]。由于海水盐度高(可高达 30~35), 当可溶性固体总量(质量分数)大于 0.1 %时, 基体效应会对 ICP-MS 的测试信号产生影响^[9]。因此, 要想准确地测定海水中的稀土元素含量, 必须在上机测定之前对海水样品中稀土元素进行预富集处理, 并将稀土元素与大量的基体元素分离开来。目前海水中稀土元素分离富集的方法主要包括溶液萃取法^[10-11]、共沉淀法^[12-13]、固相螯合吸附法^[14-15]等。其中溶液萃取法需要使用大量的化学试剂, 导致本底偏高, 检测结果的准确度降低^[6]。共沉淀法是一种常用的分离

富集方法, 该方法具有方法简单、富集倍数高、实验条件易于满足, 可同时分离和检测多种元素的优点, 已成为 ICP-MS 等高选择性高灵敏度分析仪器测试前有效的预富集技术, 被广泛应用于海水中痕量元素的分析^[13, 16]。但是共沉淀在预富集目标元素的同时, 基体元素也得到了富集。

本文采用一种岛津 ME-1 固相萃取小柱经螯合吸附与海水中痕量稀土元素形成高分子螯合物, 而后通过酸洗脱等步骤分离海水中基体元素, 实现对海水中稀土元素的选择性富集, 最后采用 ICP-MS 准确测定海水中痕量稀土元素含量的方法。该方法操作简便, 准确度高, 稳定性好, 基体效应小, 可作为批量海水样品中稀土元素含量的准确定量检测方法。

1 实验方法

1.1 主要实验设备及工作条件

所采用的主要设备包括 VAC ELUT SPS24 Agilent 圆形固相萃取装置以及 iCAP Qc Thermofisher 电感耦合等离子体质谱仪, 仪器工作参数如表 1 所示。

收稿日期: 2017-03-15; 修回日期: 2017-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 41676068; No. 41306070)资助
[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41676068, No. 41306070]

作者简介: 刘瑶(1987-), 女, 山东烟台人, 技术工程师, 主要从事海洋环境分析, E-mail: liuyao@qdio.ac.cn; 宋金明, 通信作者, 研究员, 博士生导师, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

VAC ELUT SPS24 Agilent 圆形固相萃取装置预富集海水中稀土元素的流程如图 1 所示。

表 1 ICP-MS 主要工作参数

Tab. 1 Main working parameters of ICP-MS

工作参数	
RF 功率 (W)	1550
脉冲电压 (V)	-1962.5
离子透镜提取电压 (V)	-153.3
扫描方式	跳峰
采样深度 (mm)	5
冷却气流量 (L/min)	14
辅助气流量 (L/min)	0.8
载气流量 (L/min)	0.99
测量模式	He KED
He 流量 (mL/min)	0.49

1.2 实验试剂与标准溶液

容量瓶、样品瓶等均为聚丙烯(pp)材质, 使用

前分别用体积分数为 20%和 5%的硝酸溶液浸泡 24 h, 然后用纯水和超纯水分别冲洗 3 次至中性。

实验用水为 MILLI Q 纯水机制取 18.25 MΩ·cm 超纯水; 试验用酸为分析级高纯硝酸(德国默克, EMSURE); 高纯乙酸铵溶液(加拿大 SPEC 2mol/L); 浓度为 10.00 mg/L 的混合稀土标准溶液, 浓度为 10.00 mg/L 的铈内标溶液。

混合稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)校准标准系列溶液浓度分别为: 0.00、0.01、0.50、1.00、2.00 μg/L。

1.3 ME-1 固相萃取小柱树脂对稀土离子的螯合吸附

ME-1 型固相萃取小柱的填料为一种螯合树脂, 该树脂以交联聚合物(苯乙烯/二乙烯苯树脂)为骨架, 连接亚氨基二乙酸基功能基团, 其吸附原理如图 2 所示。该功能基选择性螯合正二价、正三价金属阳离子(稀土离子等), 对正一价的钠离子、钾离子等金属阳离子无吸附作用。

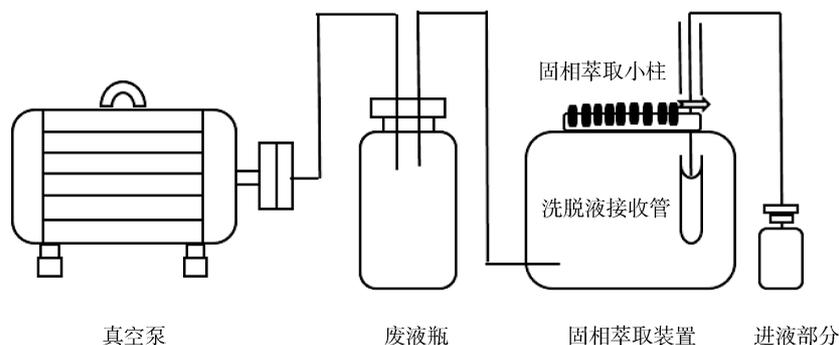


图 1 固相萃取装置预富集海水中稀土元素的流程图

Fig. 1 Flow chart of rare-earth element pre-concentration in seawater by a solid-phase extraction device

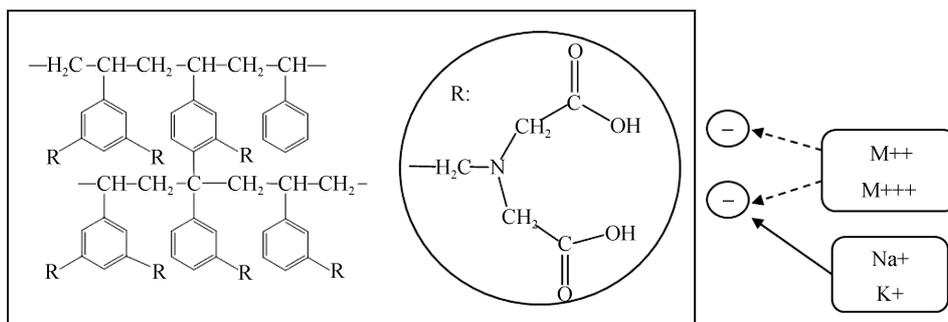


图 2 ME-1 固相萃取小柱螯合吸附原理示意图

Fig. 2 Schematic of principle of ME-1 solid-phase extraction column chelating adsorption

1.4 稀土元素测定操作方法

取 50 mL 待测样品(方法条件试验中的待测样品或海水), 加入一定量 2 mol/L 乙酸铵缓冲溶液, 并

通过滴加 2 mol/L 硝酸调节至所需 pH。将固相萃取装置调节至废液接收位置(全流程富集), 向固相萃取小柱内依次通入 5 mL 浓度为 2 mol/L 的硝酸溶

液、10 mL 超纯水及 5 mL 浓度为 1 mol/L 的乙酸铵溶液, 对小柱进行酸洗和活化。然后以一定的流通速率进样, 样品完全通过小柱后, 分别用 5 mL 浓度为 1 mol/L 的乙酸铵溶液、5 mL 超纯水洗净小柱内残留盐类。将固相萃取装置调节至洗脱液接收管(10 mL pp 材质离心管)位置, 用移液枪移取 1 mL 一定浓度硝酸洗脱液加入小柱, 待硝酸浸透固相填料后, 关闭阀门, 静置 2 min, 使小柱填料与洗脱液充分接触。打开阀门接收洗脱液, 再用移液枪移取 1 mL 一定浓度硝酸洗脱液重复上述过程进行二次洗脱。洗脱液收集后用超纯水定容至 5 mL, 实现 10 倍富集, 然后经 ICP-MS 上机测定。

1.5 共沉淀富集操作方法

共沉淀富集稀土测定是取 50 mL 海水样品至离心管, 分别加入浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL Fe}^{3+}$ 、1 : 1 NH_4OH 溶液各 0.5 mL, 静置 24 h 后, 在离心机中以 2 860 g 离心力的条件下分离 15 min, 倒掉上清液, 加入 5 mL 超纯水清洗沉淀, 在离心机中以 2 860 g 条件

下分离 5 min 后再次倒掉上清液, 加入 体积分数 10% 的 HNO_3 溶液 1 mL, 将沉淀完全溶解后, 定容至 5 mL, 用 ICP-MS 进行测试^[17]。

2 结果与讨论

2.1 测定方法的条件优化

2.1.1 海水基质元素的分离效果

ICP-MS 检测过程采用 Rh 作为内标元素来校正基体效应的影响和仪器漂移。对于未经固相萃取小柱处理过的海水, 稀释 10 倍后直接上机测试, 内标 Rh 的回收率仅为 50%~60%, 等离子焰心呈亮黄色, 说明盐度较高; 而经固相萃取小柱处理后, 内标 Rh 的回收率达到 95%~98%, 等离子焰心未见黄色。

表 2 给出 4 个海水样经固相萃取富集经洗脱后主要基体元素含量测定结果, 可见待测溶液中总盐度残余为 0.3~0.5, 不足 1, 远远低于未经处理的海水盐度 30~35, 这表明海水经过固相萃取后, 绝大部分基质元素不被螯合吸附, 可与稀土有效分离, 基体效应的影响可以忽略不计。

表 2 经固相萃取分离后待测溶液中主要基质元素含量(mg/L)

Tab.2 Content of main matrix elements in the solutions to be tested after solid-phase extraction treatment

样品	元素				总盐度
	Na	K	Ca	Mg	
1	38.59	1.38	214.02	42.23	0.33
2	46.67	1.67	225.44	45.01	0.36
3	56.40	2.04	299.83	58.41	0.47
4	51.98	1.78	249.10	50.06	0.40

2.1.2 海水 pH 影响

本文选用乙酸铵溶液作为缓冲溶液来调节海水样品 pH 及活化固相萃取小柱, 其中海水样品的 pH 对预处理过程影响很大。本文分别将海水样品 pH 调节为 2、3、4、5、6、7、8, 研究 pH 对稀土元素分离富集的影响。

图 3 给出了同一海水样品不同 pH 下对应的各稀土元素的加标回收率。实验结果显示, 当 $\text{pH} < 4$ 时, 随着 pH 的降低, 目标稀土元素回收率也随之降低, 这是由于 pH 过低时, 固相萃取小柱活性降低甚至失活, 功能基团对目标元素的螯合性能大大降低; pH 为 4.0~8.0 时, 14 种稀土元素加标回收率均 $> 90\%$, 富集效果理想。但是根据 ME-1 固相萃取小柱产品特性, 当 $\text{pH} > 7$ 时, 树脂上易吸附钙离子和镁离子, 导致基体残留量增加, 因此, 最终选定 pH 范围为 4.0~7.0。

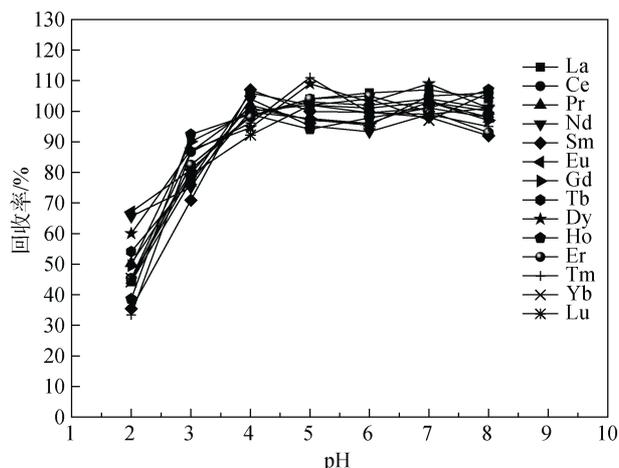


图 3 海水样品 pH 对 14 种稀土元素富集效果的影响
Fig. 3 Effect of pH value on the enrichment of 14 rare earth elements

2.1.3 海水样品流通速率的影响

选取合适的样品流通速率对整个分离富集过程至关重要。流通速率过快,目标稀土元素未充分整合就已脱离小柱,保留性不佳;而流通速率过慢,则预处理时间长、效率低,实用性差。本文分别选取了0.5、1、2、3、4、5、10 mL/min的流通速率,研究其对稀土元素分离富集的影响。

图4给出了不同流通速率下对应的各稀土元素加标回收率结果。实验结果表明,当流速在0.5、1、2 mL/min时,回收率在90%以上,表明元素富集效果理想;当流速增加到3 mL/min时,回收率降低至90%以下,继续增加流通速率,回收率依次降低。综合实用性考虑,最终选定2 mL/min为最优进样流速。

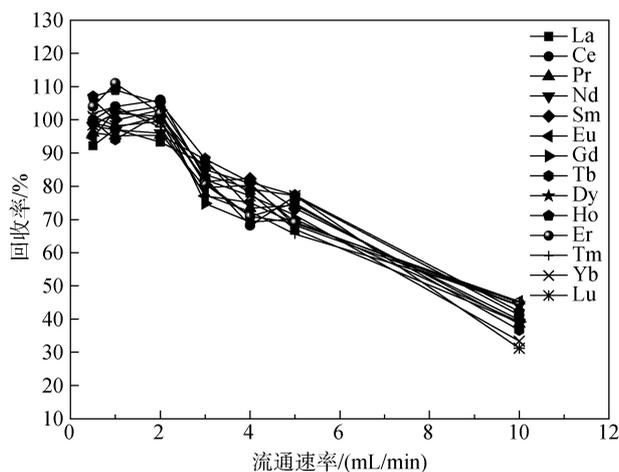


图4 样品流通速率对14种稀土元素富集效果的影响
Fig. 4 Effect of sample flow rate on the enrichment of 14 rare earth elements

2.1.4 硝酸洗脱液浓度对稀土离子洗脱过程的影响

海水样品通过固相萃取小柱后,需要用一定浓度的硝酸洗脱液将整合在小柱上的目标元素洗脱下来并收集,因此选择合适的洗脱液浓度至关重要。本文选取了浓度分别为0.5、1、2、3、4、5 mol/L的硝酸洗脱液2 mL进行实验。

图5给出了不同硝酸洗脱液浓度对应的各稀土

元素加标回收率结果。实验结果表明,当洗脱液浓度为0.5 mol/L时,各目标稀土元素回收率小于85%时;当洗脱液浓度增加至1 mol/L时,各目标稀土元素回收率大于90%,富集效果理想;继续增加洗脱液浓度,回收率仍保持理想富集效果,但由于硝酸浓度过高,小柱树脂会产生体积缩小甚至发生沟流现象,小柱的使用寿命降低,也不利于环保。综合考虑,本文选择1 mol/L作为最佳洗脱液浓度。

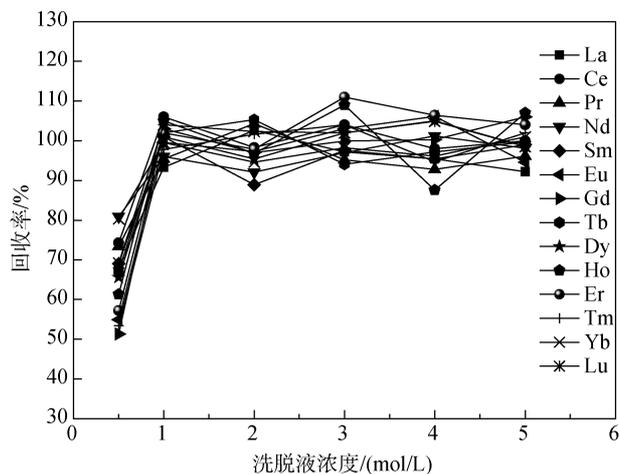


图5 硝酸洗脱液浓度对14种稀土元素富集效果的影响
Fig. 5 Effect of nitric acid eluent concentration on the enrichment of 14 rare earth elements

2.2 测定方法的特性

2.2.1 方法检出限与方法定量下限

将超纯水作为样品基质,依照与制备样品相同的实验步骤(2.4)进行预处理后作为样品空白,连续测定7次($n=7$),计算其标准偏差 S 。方法检出限 $MDL=S \cdot t_{(n-1, 0.99)}$ (其中 $t_{(6, 0.99)}=3.143$),方法定量下限 $MQL=3MDL^{[18]}$ 。表3给出了方法检出限和方法定量下限结果,可见14种稀土元素的方法定量下限为0.057~0.613 ng/L。50 mL海水样品经固相萃取预处理后,将洗脱液定容至5 mL,稀土目标元素实现了10倍富集,其测定值远远高于方法定量下限,完全满足海水中稀土的测定要求。

表3 14种稀土元素的方法检出限和方法定量下限(ng/L)

Tab. 3 Method detection limit and method quantification limit of 14 rare earth elements (ng/L)

元素	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁴ Nd	¹⁵² Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁸ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶² Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷⁴ Yb	¹⁷⁵ Lu
S	0.045	0.052	0.065	0.042	0.016	0.018	0.035	0.010	0.023	0.017	0.044	0.038	0.006	0.008
MDL	0.141	0.163	0.204	0.132	0.050	0.057	0.110	0.031	0.072	0.053	0.138	0.119	0.019	0.025
MQL	0.424	0.490	0.613	0.396	0.151	0.170	0.330	0.094	0.217	0.160	0.415	0.358	0.057	0.075

2.2.2 方法准确度与精密度

本研究所取海水样品中稀土元素的浓度范围为 0.76~19.62 ng/L, 为全面评价每个元素的方法准确度, 向两份相同海水样品中分别加入浓度为 2 ng/L、10 ng/L 的稀土元素标准溶液, 计算该方法的加标回收率。同时将六份相同海水样品依照本文 2.4 节中方法进行预处理及 ICP-MS 测定, 并计算各稀土元素测定结果的相对标准偏差 $RSD(n=6)$, 评估该方法精密度。图 6 给出了 14 种稀土元素分别加标 2 ng/L、10 ng/L 时的回收率及 RSD 值。从结果中可以看出, 各元素回收率在 83%~108% 之间, 符合海洋监测规范对回收率 60%~110% 的要求^[19]。当 $n=6$ 时, 绝大多数元素的相对标准偏差 RSD 小于 5%, 个别元素最大偏差也仅为 10%, 说明该方法测量结果稳定性高, 操作准确, 能够满足检测要求。

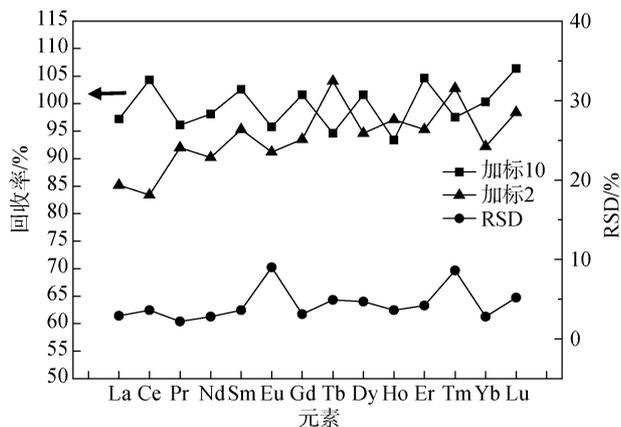


图 6 稀土元素加标回收率和 RSD 值

Fig. 6 Standard recovery and RSDs of rare earth elements

2.3 测定方法的比较与验证

图 7 给出了将同一海水样品分别通过固相萃取法和 $Fe(OH)_3$ 共沉淀法进行预处理后, 用 ICP-MS 进行测试的比对结果。结果中显示, 两种方法测定结果一致, 两种预处理方法测得元素含量结果相对偏差均小于 20%, 符合质量控制要求。

3 结论

本文通过对固相萃取法富集分离海水中稀土元素的条件优化, 建立了用 ICP-MS 测定了海水样品中 14 种稀土元素含量的方法。结果显示, 萃取富集的条件是海水样品 pH 4.0~7.0, 海水进入萃取柱速率为 2 mL/min, 硝酸洗脱液浓度为 1 mol/L。50 mL 海水样品经固相萃取过程后, 定容至 5 mL, 使得

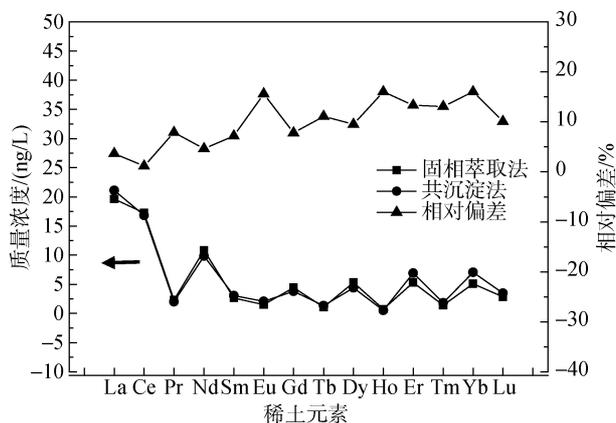


图 7 固相萃取与共沉淀富集分离稀土测定结果的比较

Fig. 7 Comparison of solid phase extraction and co-precipitation process results

稀土元素得到了 10 倍的富集。该方法不仅可以富集目标元素, 还可以很好地分离基体元素, 其主要基体物质 Na、K、Ca、Mg 的去除率均高于 97%。

该方法检出限低, 方法定量下限为 0.057~0.613 ng/L, 满足海水中稀土元素的定量测定要求; 方法准确度高, 对稀土元素的加标回收率为 90%~108%; 精密度好, 各元素相对标准偏差 $RSD < 10\%$ 。通过与氢氧化铁共沉淀富集稀土元素进行方法比对, 二者测定结果一致, 相对偏差 $< 20\%$, 符合质量控制要求。本方法实验过程简单, 操作简便, 试剂用量少, 可作为批量海水样品中痕量稀土元素的常规检测方法。

参考文献:

- [1] Song Jinming. Biogeochemical Processes of Biogenic Elements in China Marginal Seas[M]. Springer-Verlag GmbH & Zhejiang University Press, 2010: 1-662.
- [2] 宋金明, 段丽琴. 渤海东海微/痕量元素的环境生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 1-465.
Song Jinming, Duan Liqin. Environmental biogeochemistry of micro/trace elements in the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea[M]. Beijing: Science Press, 2017: 1-465.
- [3] 高洪涛, 屈文俊, 杜安道, 等. 低空白镍硫试金预富集中子活化分析测定地球化学标准物质中的铂族元素[J]. 分析化学, 1999, 27(5): 566-569.
Gao Hongtao, Qu Wenjun, Du Andao, et al. Low blank nickel sulfide fire assay pre-concentration of platinum group elements in geochemical standard samples for neutron activation analysis[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1999, 27(5): 566-569.
- [4] 杨朝勇, 庄峙夏, 谷胜, 等. 同位素稀释法电感耦合

- 等离子体质谱在痕量元素分析中的应用[J]. 分析测试学报, 2001, 20(2): 87-91.
- Yang Chaoyong, Zhuang Zhixia, Gu Sheng, et al. Application of isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry on trace element analysis[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2001, 20(2): 87-91.
- [5] 李云春, 弓振斌, 李俊, 等. 河口水体中痕量稀土元素的共沉淀预富集-电感耦合等离子体质谱法测定研究[J]. 分析测试学报, 2005, 24(1): 12-16.
- Li Yunchun, Gong Zhenbin, Li Jun, et al. Inductively coupled plasma-mass spectrometric determination of rare earth elements in estuarine water with co-precipitation pre-concentration[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2005, 4(1): 12-16.
- [6] 张海政, 阎欣, 王秀丽, 等. 萃取色谱富集-等离子体质谱测定海水中的超痕量稀土[J]. 岩矿测试, 1997, 16(3): 201-205.
- Zhang Haizheng, Yan Xin, Wang Xiuli, et al. Determination of ultra-trace REE in seawater by ICP-MS with extractive chromatographic separation and pre-concentration[J]. Rock and Mineral Analysis, 1997, 16(3): 201-205.
- [7] 张楠, 刘湘生, 蔡绍勤. ICP-MS测定高纯氧化镧中痕量稀土杂质和非稀土杂质研究[J]. 分析测试学报, 1997, 16(3): 69-72.
- Zhang Nan, Liu Xiangsheng, Cai Shaoqin. Determination of trace rare earth and non-rare earth impurities in high-purity lutetium oxide by ICP-MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 1997, 16(3): 69-72.
- [8] 章新泉, 董迎东, 刘晶磊. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯氧化铈中 14 种稀土杂质[J]. 分析测试学报, 1998, 17(4): 68-70.
- Zhang Xinquan, Tong Yingdong, Liu Jinglei. Determination of trace rare earth elements in high purity cerium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 1998, 17(4): 68-70.
- [9] 戴特, 格雷. 电感耦合等离子体质谱分析的应用[M]. 北京: 原子能出版社, 1998: 23-24.
- Date A R, Gray A L. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1998: 23-24.
- [10] Zhang J, Nozaki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean [J]. Geochim Acta, 1996, 60: 4631-4644.
- [11] Shabani M B, Akagi T, Shimizu H, et al. Determination of trace lanthanides and yttrium in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration with solvent extraction and back-extraction[J]. Anal Chem, 1990, 62: 2709-2714.
- [12] 施意华, 熊传信, 黄俭惠, 等. 共沉淀富集分离 ICP-MS法测定地球化学勘探样品中的超痕量金属金、铂、钯[J]. 黄金, 2009, 30(2): 43-45.
- Shi Yihua, Xiong Chuanxin, Huang Jianhui, et al. Determination of the enrichment and separation of ultra-trace Au, Pt and Pd from geochemical exploration samples by co-precipitation-ICP-MS[J]. Gold, 2009, 30(2): 43-45.
- [13] 刘伟, 宋金明, 袁华茂, 等. Mg(OH)₂ 共沉淀和直接稀释联用 ICP-MS 法准确测定海水中的多种常量-微量元素[J]. 分析测试学报, 2017, 36(4): 471-477.
- Liu Wei, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. Simultaneous determination of multiple macro-trace elements in seawater by ICP-MS combined with Mg(OH)₂ co-precipitation and direct dilution pre-treatment[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36(4): 471-477.
- [14] 梁志冉, 涂勇, 田爱军, 等. 离子交换树脂及其在废水处理中的应用[J]. 污染防治技术, 2006, 19(3): 34-36.
- Liang Zhiran, Tu Yong, Tian Aijun, et al. Ion-Exchange resin and its application to wastewater treatment[J]. Pollution control technology, 2006, 19(3): 34-36.
- [15] 刘刚, 钟少军, 瞿成利, 等. 应用离子色谱离线整合 ICP-MS 测定海水中多重痕量元素[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(1): 53-55.
- Liu Gang, Zhong Shaojun, Qu Chengli, et al. Determination of multiple trace elements in seawater using chelation ion chromatography and ICP-MS[J]. Chemical Journal of Chinese universities, 2007, 28(1): 53-55.
- [16] 林建梅. 共沉淀分离富集-火焰原子吸收光谱法测定痕量金属元素的研究[R]//呼和浩特: 内蒙古大学, 2013.
- Lin Jianmei. Studies on the separation and pre-concentration of trace metals by co-precipitation and determination with flame atomic absorption spectrometry[R]// Huhehaote: Inner Mongolia University, 2013.
- [17] Li Y, Guo W, Wu Z, et al. Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide co-precipitation[J]. Microchemical Journal, 2016, 126: 194-199.
- [18] U.S. EPA. Assigning Values to Non-detected/Non-quantified Pesticide Residues in Human Health Food Exposure Assessments[S]. 2000(retrieved 2007-11-13).
- [19] GB17378.4-2007. 海洋监测规范 4 部分: 海水分析[S]. GB17378.4-2007. The specification for marine monitoring-Part 4: Seawater analysis[S].

Determination of trace rare earth elements in seawater by ICP-MS with solid-phase extraction treatment off-line

LIU Yao, SONG Jin-ming, LIN Qiang, YU Ying, SUN Ling-ling, WEN Ting-yu
(Analytical Center of Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Mar. 15, 2017

Key words: rare earth elements; solid-phase extraction; enrichment and separation; ICP-MS determination; seawater

Abstract: In this paper, by optimizing the measurement conditions and comparing methods, we determined the presence of 14 trace rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with solid-phase extraction treatment off-line. The seawater was pumped into a VAC ELUT SPS24 solid-phase extraction device after adjusting the pH value. The removal rate of the main matrix elements in seawater was higher than 97%. We determined the optimum conditions for solid-phase extraction to be of 4.0–7.0 pH value, 2 mL/min sample flow rate, and 1 mol/L nitrate elution concentration. The recovery rate by this method was in the range 83%–108%, and the relative standard deviations (RSDs) were less than 10%. The detection limit of 14 rare earth elements was in the range 0.057–0.613 ng/L. The method proposed in this paper is consistent with the iron hydroxide co-precipitation method for rare earth elements enrichment. The proposed method has high accuracy, good precision, and simple operation, which will meet the requirements for the determination of rare earth elements in seawater.

(本文编辑: 康亦兼)