

InertSep ME-2 螯合树脂固相萃取-电感耦合等离子体质谱法测定海水中稀土元素

蔺 栩^{1,2}, 崔广颢^{1,2}, 曹阿翔^{1,3}, 何 倩¹, 王继纲⁴, 张 劲^{1,5}, 刘 茜¹

(1. 中国海洋大学 深海圈层与地球系统前沿科学中心, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东青岛 266100; 2. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 3. 中国海洋大学 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 4. 中国海洋大学 海洋高等研究院, 山东 青岛 266100; 5. 日本富山大学 理学部, 日本富山 9308555)

摘要: 稀土元素是示踪海洋中物质来源及演化过程的良好示踪剂, 但在海水中浓度极低(在 pmol/kg 级别), 且高盐度的海水基质导致其有较高的测量难度。本研究建立了一种新型螯合树脂(InertSep ME-2)富集-电感耦合等离子体质谱联用测量海水中稀土元素的方法, 并对螯合树脂的材料进行结构表征, 探究树脂富集稀土元素的机制。X 射线光电子能谱分析显示 InertSep ME-2 树脂主要由 C、O 元素构成, 傅里叶红外光谱分析显示树脂吸附镧(Lu)后在 657 cm^{-1} 出现由羧酸根扭曲振动产生的特征峰, 表明 REEs 以羧酸盐形态吸附于树脂中。条件实验结果表明, 调节海水样品 pH 为 5.0~5.1, 使用 12 mL 0.4 mol/L 的 NH_4Ac 去除盐质, 使用 2 mL 2 mol/L 的 HNO_3 作为洗脱液, 样品的进样速度为 3~6 mL/min, 样品的富集效果最佳。本方法对海水中稀土元素富集的回收率在 92%~103%, 检出限范围为 $2.5 \times 10^{-4} \sim 5.4 \times 10^{-2}$ pmol/kg, 分析的精密度均小于 5% ($n=6$), 使用标准海水(NASS-7)验证方法的准确性较高, 测定的浓度与文献平均值的差值在 1 倍标准偏差范围内。本研究建立的方法可以用于测定低盐度河水、河口盐度梯度区及高盐度海水样品中的稀土元素浓度。

关键词: 海水; 稀土元素; InertSep ME-2 螯合树脂; ICP-MS; 固相萃取

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2025)2-0112-13

DOI: 10.11759/hyxx20241026001

稀土元素(REEs)是由 39 元素钇(Y)和原子序数 57 到 71(La-Lu)的镧系元素组成^[1]。由于具有相似的 4f 电子层(Y 除外), 因而化学性质存在相似性, 而离子半径随着原子序数的增加而减小, 具有一定的差异性。海洋中 REEs 通常以正三价形态存在, 而铈(Ce)和铕(Eu)具有特殊氧化还原性质, Ce^{3+} 在氧化条件下会转变成 Ce^{4+} , 以 CeO_2 的形式存在, 导致产生 Ce 异常, Eu^{3+} 在还原条件下易于转变成 Eu^{2+} , 形成 Eu 异常。由于 REEs 特殊的化学性质, 因此能够示踪海洋生物地球化学过程^[2]。进入海洋中的 REEs 会保留陆源风化的信号, 根据 REEs 浓度及配分模式(为了消除自然丰度中 REEs 的奇偶效应, 采用不同的标准页岩值进行标准化)的差异可以示踪陆源物质的输入及演化的过程^[3-7], 借助 REEs 中的变价元素(如 Ce、Eu)来示踪水体中氧化还原环境的变化^[8-10], 利用 REEs 之间的差异性进行物源示踪、解析混合水团组成等^[11-14]。例如, Nozaki 等^[15]利用钇(Y)与铕(Ho)的比值进行水团示踪, 描述各端元 Y/Ho 比值

分布及其与营养盐等生源要素的关系, 从而计算出各端元对海水的贡献值。Liu 等^[16]利用温度、盐度及重稀土元素(HREE)数据, 在 7 个端元混合模型的基础上, 确定了东海南部陆架的低溶解氧水主要来自黑潮次表层水。然而, 由于海水中 REEs 浓度极低(在 pmol/kg 级别)且含盐量高, 导致在近岸或大洋海水中精确测量 REEs 浓度仍具有一定的挑战性。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)由于具有极高的灵敏度, 被广泛的应用于测定各种基质中的痕

收稿日期: 2024-10-26; 修回日期: 2024-11-25

基金项目: 国家自然科学基金(42306208); 国家重点研发计划(2023YFF0805001)

[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 42306208; National Key Research and Development Program of China, No. 2023YFF0805001]

作者简介: 蔺栩(2000—), 山东青岛人, 硕士研究生, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: linxu@stu.ouc.edu.cn; 刘茜(1981—), 通信作者, 山东烟台人, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: liuqian@ouc.edu.cn

量元素^[17-20]。但由于海水无论是低盐度河口水体还是高盐度海水均为盐度基质水体,直接测定水体中的 REEs 会存在多原子质谱干扰、背景高、信号抑制、样品引入系统堵塞以及浓度过低未达到检出限的问题,进而导致测量的灵敏度及准确度下降^[21-24]。因此,测量海水中 REEs 时需要对样品进行除盐和富集。传统的预处理方法包括有机试剂萃取法^[25-26]、共沉淀法^[27-29]等,但传统的方法存在操作复杂、耗时长、需要大体积样品以及样品污染可能性增大的问题^[30],因而目前较为常用的是使用固相萃取法^[31-32]与 ICP-MS 联用测量水体中 REEs 浓度。固相萃取法是指水体样品中的分析物通过吸附作用被保留在萃取剂上,随后用一定的溶剂洗脱的过程,因其富集效率高、萃取剂可重复利用、富集过程封闭无污染、所需样品体积小、高准确度的特点被广泛的应用于痕量元素的预处理过程中。目前,最常用的固相萃取剂为螯合树脂,如 Chelex 100、Lewatit TP 207、NTA superflow 等^[33],但这类萃取剂无法有效的去除碱土金属,存在回收率低的问题,而 Nobias PA1 树脂是近年来被广泛用于富集海水样品的螯合树脂之一^[34],但其本身存在交联速率慢导致富集时间长且回收率不稳定、价格昂贵、面临减产的问题,因此需要寻找一种新型的树脂来进行固相萃取。InertSep ME-2 是一种新型的含有亚氨基二乙酸(IDA)和叔氨基官能团^[35]的螯合树脂,由于氨基酸可以与各种元素形成络合物,因此推测 InertSep ME-2 树脂也能在 REEs 富集的领域展现出巨大潜力。在酸性环境下,它能够有效去除海水中大量存在的碱金属和碱土金属元素^[36],专注于富集水体中的微量元素。已有研究表明,在海水样本中,使用 InertSep ME-2 树脂对 21 种元素的固相萃取的结果与使用 Nobias PA1 树脂、Presep PolyChelate 树脂相似,在酸性和中性条件下,镁(Mg)、钙(Ca)几乎不被提取,而其他元素如铜(Cu)、锌(Zn)、钴(Co)、铁(Fe)、镍(Ni)、铅(Pb)、镉(Cd)等痕量金属元素的富集表现出色^[37],对 REEs 中的 Y 元素也有较好的富集效果^[38]。因此,InertSep ME-2 树脂可能可以作为海水 REEs 预处理过程中的一种新型螯合吸附树脂。

本文建立了一种 InertSep ME-2 螯合树脂富集—ICP-MS 联用测定自然水体中低浓度 REEs 的方法,对 InertSep ME-2 树脂吸附 REEs 作用机理进行了表征,并对富集、分离纯化及测定过程的实验参数进行了优化,通过 REEs 混合标准物质及标准海水进行验证,建

立了一种可以快速、准确测定低盐度区河水、河口盐度梯度区及高盐度海水样品中的 REEs 浓度的方法。

1 实验方法与样品采集

1.1 仪器与试剂

本实验用到的仪器包括:电感耦合等离子体质谱仪(型号 ICAP-Q, 美国 Thermo Fisher 公司); Milli-Q 超纯水机(型号 Elix 10+Milli-Q, 美国 Millipore 公司);蠕动泵(型号 MP-2100, 日本 EYEL4 公司);精密电子天平(型号 MSE225P-000-DU, 德国 Sartorius 公司); InertSep ME-2 树脂(型号 5010-27216, 日本岛津公司); pH 计(型号 PB-10, 德国 Sartorius 公司);德国 Eppendorf 公司生产的(200 μ L、1 mL、5 mL)的移液枪。

本实验用到的试剂包括: NASS-7 标准海水,实验采用了电阻率超过 18.2 $M\Omega \cdot cm$ 的超纯水,以及 Fisher Scientific 提供的浓硝酸(HNO_3)、冰醋酸(NH_4AC)和氨水。此外,还使用了美国 Inorganic Ventures 公司生产的高纯度标准溶液,包括质量浓度为 1 000 $\mu g/mL$ 的铈、铟、铷单标溶液以及质量浓度为 100 $\mu g/mL$ 的 REEs 混标溶液。同时,还有质量浓度为 1 000 $\mu g/mL$ 的镱(Lu)单标溶液,所有试剂均为痕量金属级。

铈、铟、铷内标的配置:由质量浓度 1 000 $\mu g/mL$ 原始单元元素标准溶液以 2%硝酸为介质混合、逐级稀释到 10 $\mu g/L$ 。稀土混合标准溶液的配置:由质量浓度 100 $\mu g/mL$ 原始稀土混合标准溶液以 2%硝酸为介质逐级稀释,得到 0.01、0.05、0.1、0.5、1、5、10 $\mu g/L$ 的标准溶液。镱标准溶液的配置:由质量浓度 1 000 $\mu g/mL$ 原始镱标准溶液以 2%硝酸为介质逐级稀释到 100 $\mu g/L$ 。实验过程中使用的低密度聚乙烯瓶(LDPE)及其他器皿需要分别在反王水($HNO_3:HCl=3:1$)及 3%的盐酸中浸泡至少 24 h 后使用 Milli-Q 水清洗至中性,然后置于洁净台内晾干后使用。

1.2 InertSep ME-2 螯合树脂及结构表征

本实验所使用的 InertSep ME-2 树脂由日本岛津公司生产的成品,如图 1 所示,该树脂有异丁酸甲酯基团及亚氨基二乙酸基团,填料含量 30 mg,总体积为 1 mL。为了表征该树脂与 REEs 络合的作用机理,使用傅立叶红外光谱仪(型号:Tensor 27 德国布鲁克公司, FTIR)和 X 射线光电子能谱(型号:5000 Versaprobe III PHII, XPS)对吸附前后的树脂材料进行表征。FTIR 可以根据光谱图的特性分析材料上的基团,表征时首先将适量吸附前后的树脂与溴化钾粉末混

合称重放置于研钵中,将两者均匀混合研磨,将混合物取出放置于制样容器中加压制成片状,放入 FTIR 中在 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 波长下进行测定。XPS 在表征时需要量取适量被真空干燥的吸附前后的树脂研磨成粉,用薄片法制备,放入仪器进一步分析。



(a) 异丁酸酯基团 (b) 亚氨二乙酸基团

图 1 InertSep ME-2 螯合树脂官能团结构

Fig. 1 Functional groups of the InertSep ME-2 resin

表 1 ICP-MS 操作条件

Tab. 1 ICP-MS operating conditions

仪器参数	操作条件
射频功率	1 550/W
冷却气流量	14.000/(L·min ⁻¹)
辅助气流量	0.800/(L·min ⁻¹)
雾化气流量	1.000/(L·min ⁻¹)
CCT1 流量	4.000/(mL·min ⁻¹)
采样深度	5.00/mm
测量模式	KED
停留时间	0.02/s
扫描时间	1/s
测量元素	⁸⁹ Y, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu

1.4 样品采集及预处理

实际样品的采集:本实验采集的实际海水样品来自西北太平洋黑潮延伸体南部,样品采集于 2021 年 5 月 8 日至 6 月 18 日,依托“西北太平洋综合科考”航次采集,乘坐的海洋科学调查船为“东方红 3”号。采样时以 Niskin 采水器采集样品,采样完成后在洁净工作台(Class1000)内用孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 聚碳酸酯(PC)滤膜(Whatman)过滤,随后向滤液中加入痕量金属级盐酸(Fisher)至 $\text{pH}<2$ 。采水器及滤膜、滤器等均按照 GEOTRACES^[40]采样要求进行清洗。

盐度梯度样品的配制:经过滤酸化处理过的大洋海水样品使用 Nobias PA1 树脂富集 3 遍后收集不含 REEs 的高盐度大洋海水,使用 Milli-Q 水逐级稀释后,加入 REEs 标准物质,制得不同盐度梯度下浓度为 $1\ \text{mol/L}$ 的 REEs 模拟海水样品。

REEs 预处理过程流程如图 2 所示,所有实验操

1.3 REEs 浓度测定

REEs 经富集后测试所使用的仪器为 ICP-Q,具体操作条件如表 1 所示,选择被测元素同位素本着避开干扰及提高丰度值的原则,测试时需要调节仪器气流量、射频功率、时间等参数,使 REEs 及 Ba 的氧化率小于 2%,避免轻稀土与 H 和 O 形成的多原子离子 LREEO^+ 或 LREEOH^+ 以及 Ba 形成的 BaO^+ 或 BaOH^+ 干扰质量数相等的 REEs 的测定,测量过程中使用铈、镧、铕内标元素校正测试时分析信号的漂移,减少基体效应的影响^[39]。测量完成后采用标准曲线法计算得到样品中 REEs 浓度。

作均在千级洁净实验室中进行,具体实验流程如下:

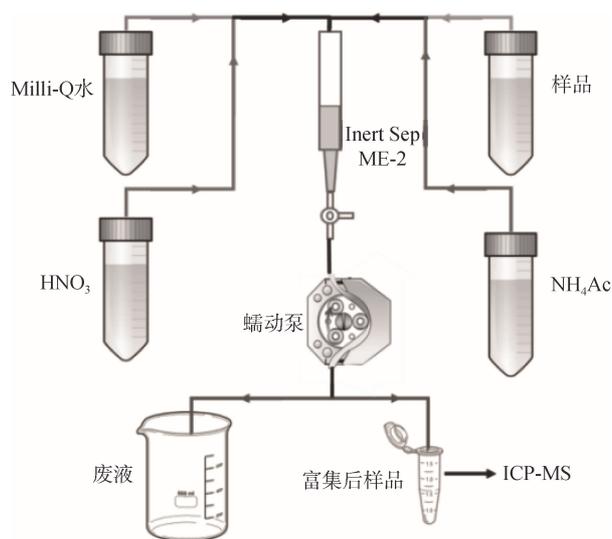


图 2 稀土元素富集流程图

Fig. 2 Rare earth elements enrichment process

清洗实验系统: 为保证管路及富集装置的洁净, 实验开始前需要清洗实验系统, 使用 60 mL Milli-Q 水清洗 InertSep ME-2 树脂柱后用 5 mL 硝酸溶液清洗, 重复洗 2 遍。

富集样品: 准确称取 150 mL 左右样品, 加入 0.1 mL 的 Lu 标准溶液用作内标元素, 使用醋酸和氨水溶液调节样品的 pH 以保证螯合树脂萃取的效率, 随后将样品以一定的速度通过树脂柱富集。

洗脱干扰离子: 加入醋酸铵缓冲溶液洗脱树脂柱上的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等干扰离子。

洗脱稀土元素: 加入硝酸溶液洗脱树脂柱上富集的 REEs, 并用 5 mL 提前称好的离心管收集洗脱液并称重。

2 结果与讨论

2.1 InertSep ME-2 螯合树脂结构特征

2.1.1 傅里叶红外光谱仪表征树脂吸附稀土元素机制

为了从分子角度解析 InertSep ME-2 树脂富集 REEs 的机制, 本实验通过 FTIR 表征了 InertSep ME-2 材料在吸附 Lu(III) 前后的变化(图 3)。结果显示, 在波长为 2 990 和 2 950 cm^{-1} 处的吸收峰可能由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 中的 C-H 键伸缩振动引起。3 425 cm^{-1} 的宽峰代表 OH 吸收。1 729 cm^{-1} 的峰可能由亚氨二乙酸中的 C=O 引起, 而 1 260 cm^{-1} 的峰则与 C-O 伸缩振动相关。对比树脂吸附 Lu 前后的红外谱图, 发现吸附后在 657 cm^{-1} 出现的特征峰, 是由亚氨二乙酸基团中的羧酸根 ($-\text{COO}^-$) 与 Lu 络合后扭曲振动产生, 表明 Lu(III) 离子在吸附过程中以羧酸盐形态存在。

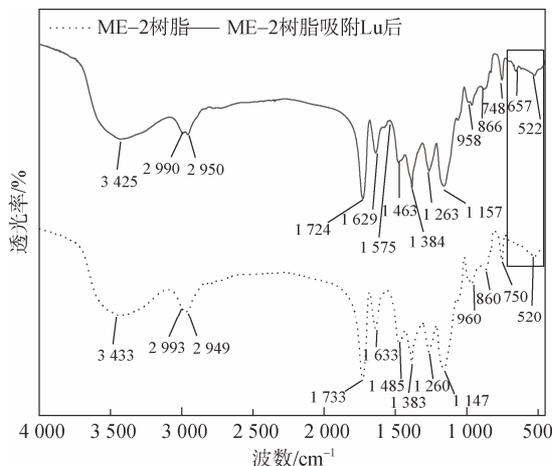


图 3 InertSep ME-2 树脂及吸附 Lu(III) 元素后树脂红外表征图
Fig. 3 Infrared characterization of InertSep ME-2 resin before and after adsorption of Lu(III) element

2.1.2 射线光电子能谱表征树脂元素组成

XPS 分析显示, InertSep ME-2 树脂主要由 C 和 O 元素构成(图 4)。吸附 Lu(III) 后, 树脂在 397~400 eV 和 193~199 eV 处出现新峰, 分别代表 N 的 1s 轨道和 Lu 的特征峰。C1s 谱图显示, 树脂含 C-C、C-O 和 C=O 键。吸附后, C=O 峰发生偏移, 表明羧基与 Lu(III) 发生相互作用。同时, O=C 与 O-C 的结合能也向高结合能方向偏移, 示意电子密度的降低。全扫描能谱中新出现的 Lu 峰证实了树脂与金属离子的结合。

2.2 前处理过程实验条件优化

2.2.1 缓冲溶液浓度与体积

在固相萃取过程中, 海水中的 REEs 被树脂柱富集, 但同时也会残留 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等碱金属和碱土金属元素^[41]。这些元素广泛存在于海水中, 尤其在盐度较高的大洋水体中, 易形成氧化物并堵塞雾化系统, 干扰 REEs 的精确测定。因此, 有效清洗这些残留金属离子至关重要。 NH_4Ac 缓冲溶液因能调节 pH 至弱酸且引入的杂质金属相对较少, 被选为清洗液。

本研究以含 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等的大洋海水为样本, 配置了不同浓度的 NH_4Ac 缓冲溶液 (0.05~1.00 mol/L), 并设超纯水为对照组。实验结果如图 5 显示, 当 NH_4Ac 缓冲溶液体积超过 12 mL, 且浓度达到 0.4 mol/L 时, 经上机测试后计算出对 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的清除率高达 99%。

2.2.2 洗脱液浓度与体积

为了将 REEs 从树脂柱中洗脱下来, 需要 HNO_3 溶液作为洗脱液, 而 HNO_3 溶液的浓度和体积均对萃取效果有重要影响。实验结果显示, 当 HNO_3 溶液浓度为 2 mol/L 时回收率最高(图 6), 浓度过高时反而会降低回收率, 主要是由于浓度过高时会导致树脂微球体积变化或者出现沟流现象, 从而导致洗脱液与树脂的接触面积减小^[42]。测量富集后样品 REEs 浓度, 通过内标元素 Lu 计算回收率, 计算结果显示, 当洗脱液体积大于 2 mL 时, REEs 回收率高达 99%(图 6)。因此, 本实验洗脱液的最佳体积和浓度为 2 mL 2 mol/L 的 HNO_3 溶液, 这样既保证了回收率, 又避免了富集液中 REEs 的损失。

2.2.3 样品 pH

样品 pH 是影响螯合树脂萃取效率的关键因素之一。 NH_4Ac 溶液因其弱酸性且引入的杂质相对较少, 被选为理想的调节样品 pH 的缓冲溶液。以往

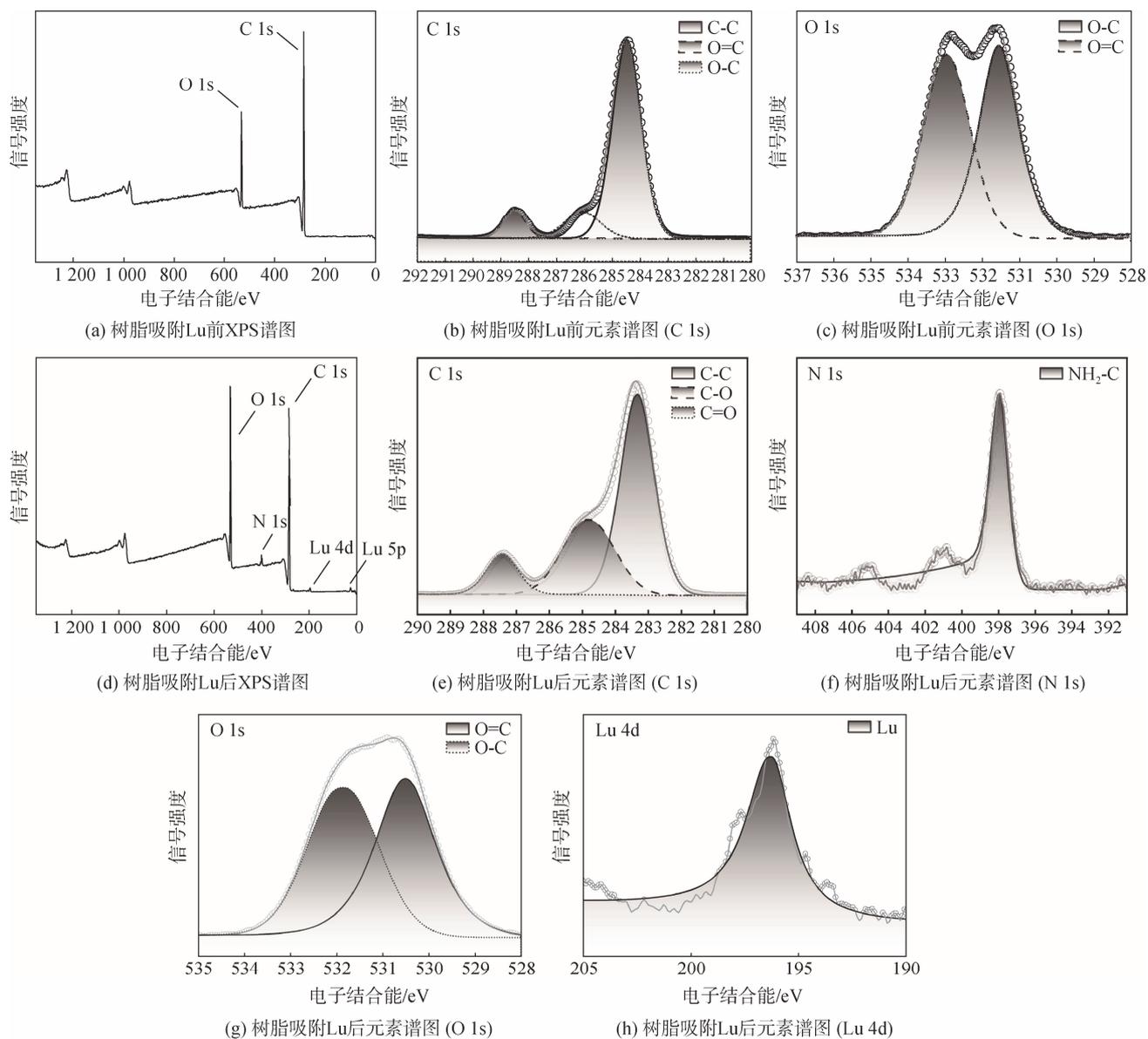
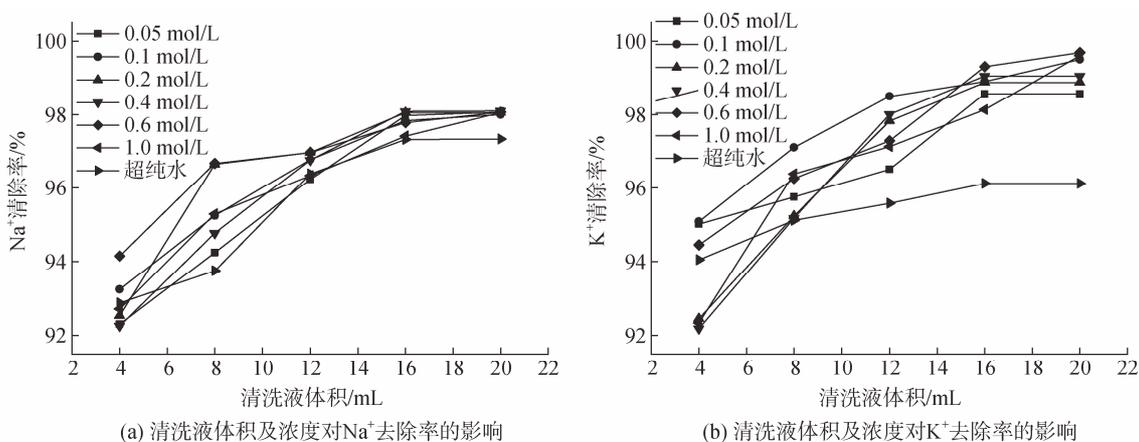


图 4 InertSep ME-2 树脂的 XPS 全扫描能谱及元素高分辨率谱图
 Fig. 4 XPS full scan spectra and high-resolution elemental spectra of InertSep ME-2 resin



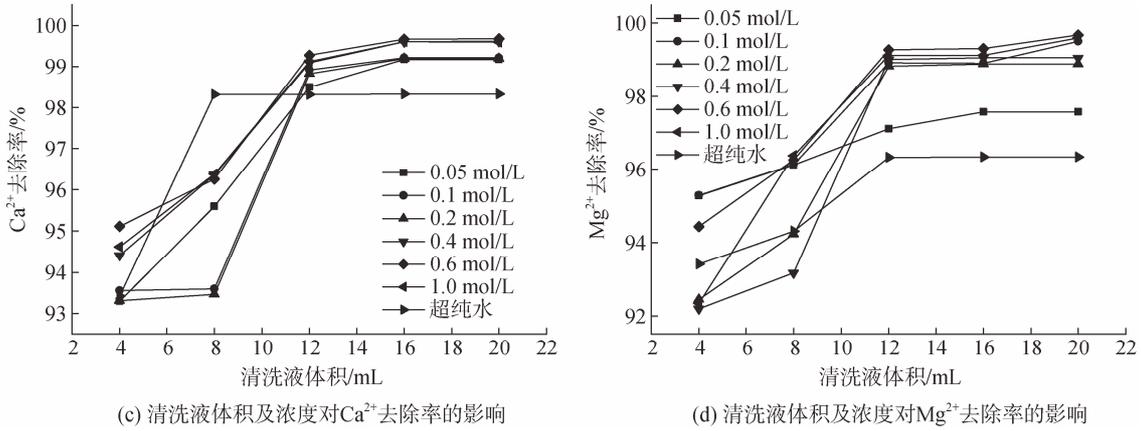


图 5 清洗缓冲溶液体积及浓度对 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺去除率的影响

Fig. 5 Influence of the volume and concentration of cleaning buffer solution on the removal rates of Na⁺, K⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺

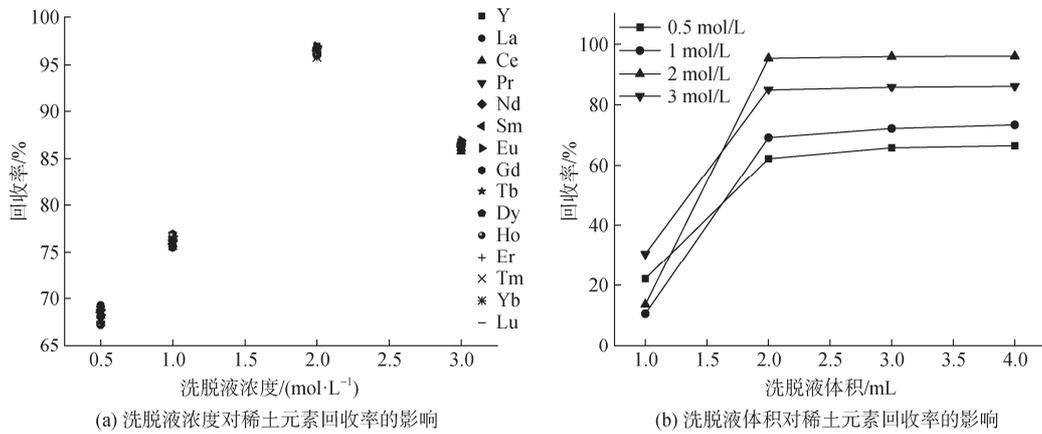


图 6 洗脱液浓度及体积对稀土元素回收率的影响

Fig. 6 Influence of the eluent concentration and volume on the recovery rate of REEs

的研究表明, InertSep ME-2 树脂可以在较宽的 pH 范围内富集海水中的微量元素(如 Co、Cu、Fe、Ni、Pb 等)^[37]。本研究通过 NH₄Ac 调节待测溶液或样品 pH 在 4.0~9.5 范围内(图 7), 发现 pH 在 4.6~5.3 时, REEs 的回收率超过 80%。进一步细化研究显示, 当 pH 在 5.0~5.1 之间

时(图 7), InertSep ME-2 树脂对 REEs 的萃取效率最高, 回收率达到 95%~100%。而 pH 低于 5.0 或高于 5.1 时, 萃取效率降低, 这可能是由于过高或过低的 pH 值会导致树脂官能团质子化或金属氢氧化物的生成^[43]。因此选择将样品 pH 控制在 5.0~5.1 范围内。

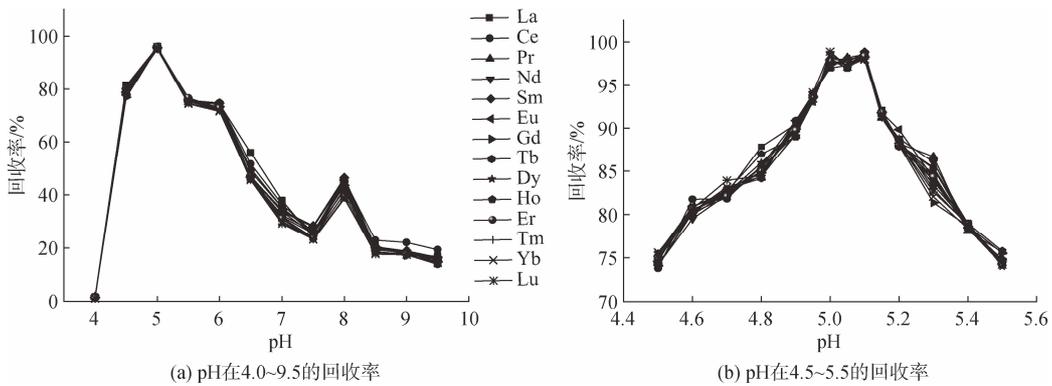


图 7 不同 pH 条件下 InertSep ME-2 树脂对稀土元素的回收率

Fig. 7 Recovery rate of REEs by InertSep ME-2 resin under different pH conditions

2.2.4 样品进样速率

在固相萃取过程中, 样品进样速率也显著影响树脂的富集效果。通过调节蠕动泵的泵速, 本研究控制了样品进样速率, 以探究其对萃取效果的影响。提高流速可节省实验时间, 但过高流速可能导致溶液与树脂接触不足, 降低回收率。相反, 降低流速可提高回收率, 但会延长富集时间, 降低富集效率。以往的研究表明, 即使流速为 30 mL/min, 使用 InertSep ME-2 树脂富集痕量元素时回收率几乎不受影响, 主要是由于 InertSep ME-2 树脂采用高度交联、亲水性甲基丙烯酸脂作为基础聚合物, 对于螯合树脂的快速提取能力起着重要作用^[37]。本研究在 3~11 mL/min 范围内调整进样速率, 对比各速率下的 REEs 回收率。实验结果显示(图 8), 在 3~6 mL/min 的进样速率范围内, InertSep ME-2 树脂的回收率保持在 98%以上。相较于 Nobias PA1 树脂富集 REEs 时 5 mL/min 的进样速度, InertSep ME-2 树脂即使在 10 mL/min 的速率下, 回收率仍保持在 90%以上, 展现了其优异的萃取能力。

2.3 方法的空白、检出限、精密度及准确性

将 Milli-Q 水酸化至 pH<2 后, 得到空白样品, 对 8 个空白样品进行平行测定, 得到本方法的空白及检出限如表 2 所示。在大洋水体中通常表层水具有最

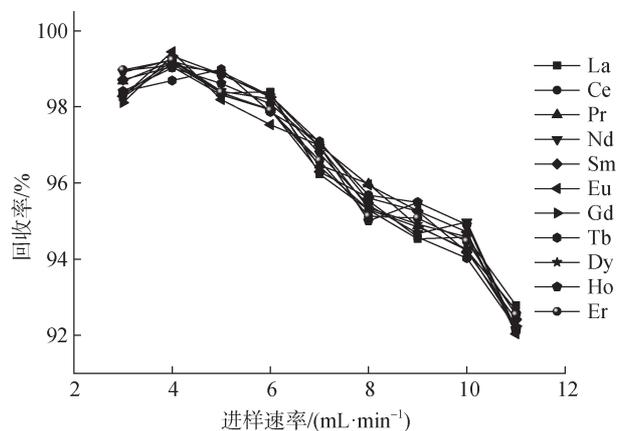


图 8 样品进样速率对稀土元素回收率的影响

Fig. 8 Influence of the sample injection rate on the recovery rate of REEs

低的 REEs 浓度, 为了验证空白对实际样品测定的影响, 本实验选取了大洋表层海水的样品进行了 8 次平行测定, 测定结果如表 2 所示。大部分 REEs 空白值质量摩尔浓度低于 0.1 pmol/kg, La 和 Ce 的空白值稍高, 分别为 0.34 pmol/kg 和 0.17 pmol/kg, 但也远低于大洋海水中的质量摩尔浓度($m_{La}=9.88$ pmol/kg, $m_{Ce}=7.47$ pmol/kg)。本方法的相对标准偏差均小于 5%, 因此可以认为本实验的空白不影响海水中 REEs 的富集检测。

表 2 空白平均值、检出限、大洋表层水体稀土质量摩尔浓度及样品相对标准偏差

Tab. 2 Blank mean, detection limit, molality of rare earth elements (REEs) in the surface water of the ocean, and relative standard deviation of the sample

稀土元素	原子质量	空白平均值±标准偏差 /(pmol·kg ⁻¹)	检出限 /(pmol·kg ⁻¹)	大洋表层水体质量摩尔浓度± 标准偏差/(pmol·kg ⁻¹)	样品相对 标准偏差/%
La	139	0.34 ± 0.20	0.014	9.88 ± 0.48	3.44
Ce	140	0.17 ± 0.044	0.054	7.47 ± 0.27	2.28
Pr	141	0.005 5 ± 0.000 9	0.000 86	1.51 ± 0.006 9	0.36
Nd	146	0.056 ± 0.021	0.003 2	7.06 ± 0.071	0.79
Sm	147	0.003 5 ± 0.001 3	0.000 82	1.25 ± 0.003 6	0.28
Eu	153	0.003 5 ± 0.001 9	0.000 47	0.37 ± 0.003 0	0.95
Gd	157	0.007 4 ± 0.001 3	0.004 3	1.88 ± 0.007 7	0.39
Tb	159	0.003 7 ± 0.002 7	0.000 31	0.30 ± 0.003 5	1.24
Dy	163	0.003 1 ± 0.001 5	0.000 73	2.19 ± 0.003 1	0.14
Ho	165	0.004 1 ± 0.003 1	0.000 29	0.58 ± 0.004 1	0.71
Er	166	0.005 9 ± 0.002 9	0.000 41	1.85 ± 0.005 9	0.32
Tm	169	0.001 9 ± 0.001 2	0.000 25	0.24 ± 0.001 8	0.81
Yb	172	0.005 3 ± 0.003 6	0.000 31	1.43 ± 0.005 1	0.37

为了进一步验证本实验方法的准确性,使用 InertSep ME-2 树脂对 NASS-7 标准海水中的 REEs 进行了富集,并使用 ICP-MS 检测富集样品,测得的标准海水中 REEs 浓度均在标准曲线范围内。结果如表 3 所示,对标准海水进行 4 次平行分析, RSD 值均较低 (<5%)。将文献报道的 NASS-7 中的 REEs 浓度^[44-47]

取平均值并计算标准偏差,结果显示本方法测定的浓度与文献平均值的差值在 1 倍标准偏差范围内,且与文献均值的偏差小于 5%。将测得标准海水中 REEs 浓度标准化后与文献报道结果对比,如图 9 所示分布趋势一致。表明 InertSep ME-2 树脂能准确富集海水中的 REEs。

表 3 本方法测得 NASS-7 稀土元素质量摩尔浓度及文献报道对比(单位: pmol·kg⁻¹)

Tab. 3 Comparison between the molality of NASS-7 REEs measured by this method and reported in the literature

稀土元素	本研究 (平均值±标准偏差)	Ebeling 等 ^[44]	Liao 等 ^[45]	Schmidt 等 ^[46]	Kraemer 等 ^[47]	文献平均值 ±标准偏差	相对差值
La	71.05 ± 0.57	70.53	59.52	80.63	69.90	70.15 ± 8.62	0.90
Ce	24.94 ± 0.24	25.04	24.61	28.69	23.90	25.56 ± 2.14	-0.62
Pr	9.32 ± 0.06	9.93	8.56	10.78	9.79	9.77 ± 0.92	-0.45
Nd	43.70 ± 0.07	43.83	37.21	45.21	41.75	42.01 ± 3.50	1.69
Sm	7.66 ± 0.09	7.63	6.98	7.64	7.34	7.40 ± 0.31	0.26
Eu	1.67 ± 0.02	1.66	1.80	1.56	1.73	1.69 ± 0.10	-0.02
Gd	10.06 ± 0.01	10.00	8.64	9.79	9.86	9.57 ± 0.63	0.48
Tb	1.38 ± 0.01	1.45	1.30	1.28	1.49	1.38 ± 0.10	0.00
Dy	10.96 ± 0.01	10.87	9.43	11.88	10.65	10.71 ± 1.01	0.25
Ho	2.79 ± 0.03	2.84	2.45	2.53	2.84	2.67 ± 0.20	0.12
Er	8.43 ± 0.01	9.36	7.70	8.13	8.93	8.53 ± 0.75	-0.09
Tm	1.28 ± 0.00	1.35	1.15			1.25 ± 0.14	0.03
Yb	7.89 ± 0.01	8.85	9.72	7.51	8.49	8.64 ± 0.91	-0.75

相对差值=本研究平均值-文献平均值

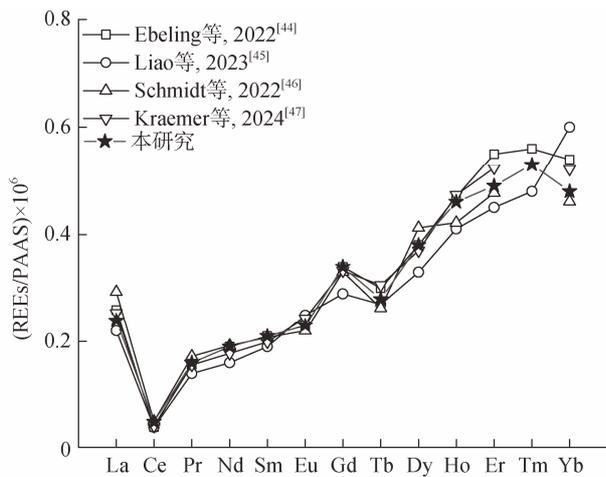


图 9 NASS-7 标准海水中 REEs 的 PAAS 标准化曲线
Fig. 9 PAAS standardization curve of REEs in the NASS-7 standard seawater

2.4 方法的适用性

2.4.1 稀土元素标准曲线线性评估

为了建立 REEs 浓度与 ICP-MS 的检测信号之间的

对应关系,实验配置了 9 个不同浓度的 REEs 标准溶液,浓度范围从 0.01~10 μg/L,根据浓度与上机信号强度,绘制出标准曲线,实验数据如表 4 所示。在 0.01~10 μg/L 范围内,各 REEs 的 R² 均为 1,表明 REEs 与检测信号有良好的线性关系,能够准确的测量出 REEs 的浓度。

2.4.2 在测定不同盐度水体中的应用

使用 InertSep ME-2 螯合树脂进行富集时水体中的 K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 等常量金属元素的存在会与 REEs 形成竞争,且高浓度的碱金属和碱土金属离子也容易导致 ICP-MS 进样系统的堵塞。为了检验本研究建立的方法对多种含盐的自然水体的适用性,在盐度为 0~35 的梯度下,对含 1 mol/L REEs 的模拟盐度水样进行了分析,REEs 的回收率与盐度间的关系如图 10 所示。结果表明,在 0~35 的盐度范围内,本研究建立的分析方法对含盐样品 REEs 的回收率在 97%~103%,表明本研究建立的方法适用于不同盐度梯度下水体中 REEs 的分析。在自然界中,河口和近海海域,往往会出现淡水和海水的混合,盐度范围 0~35,以上研究表明,本研究建立的方法将对这些混合水同样适用。

表 4 稀土元素标准曲线线性方程及相关性系数($n=8$)Tab. 4 Linear equation and correlation coefficient of the REE standard curve ($n=8$)

稀土元素	线性方程	相关性系数 (R^2)	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
La	$y = 1.23 \times 10^5x + 11.23$	1.000	0.01~10
Ce	$y = 1.40 \times 10^5x + 73.93$	1.000	0.01~10
Pr	$y = 1.69 \times 10^5x + 3.73$	1.000	0.01~10
Nd	$y = 3.24 \times 10^4x + 2.49$	1.000	0.01~10
Sm	$y = 2.82 \times 10^4x + 0.42$	1.000	0.01~10
Eu	$y = 1.09 \times 10^5x + 2.94$	1.000	0.01~10
Gd	$y = 3.84 \times 10^4x + 14.60$	1.000	0.01~10
Tb	$y = 2.30 \times 10^5x + 3.76$	1.000	0.01~10
Dy	$y = 5.82 \times 10^4x + 1.66$	1.000	0.01~10
Ho	$y = 2.44 \times 10^5x + 2.10$	1.000	0.01~10
Er	$y = 8.28 \times 10^4x + 12.92$	1.000	0.01~10
Tm	$y = 2.58 \times 10^5x + 3.35$	1.000	0.01~10
Yb	$y = 5.89 \times 10^4x + 1.65$	1.000	0.01~10

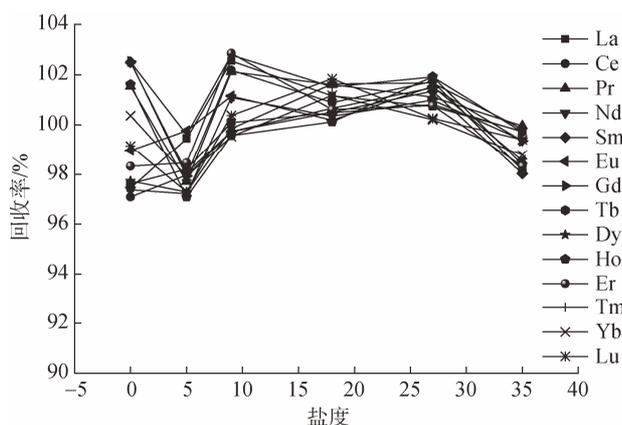


图 10 不同盐度对稀土元素回收率的影响

Fig. 10 Influence of different salinities on the recovery rate of REEs

3 应用于测定大洋海水

分别使用本研究建立的分析方法和 Nobias PA1 树脂对西北太平洋黑潮延伸体的两个站位的 REEs 样品进行测定, 并使用 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Lu 进行加标回收测试, 回收率均大于 95%。在保证回收率的前提下, InertSep ME-2 树脂的萃取能力和精密度与 Nobias PA1 树脂相近, 测得的 REEs 浓度偏差在 5% 以下, 显示出良好的富集效果。但目前 Nobias PA1 树脂面临着减产的问题, 相较于 Nobias PA1 树脂, ME-2 树脂的获取则更为简便, 因此具有一定的优势。

以 Pr、Gd、Yb 分别代表轻、中、重稀土, REEs

浓度随深度的变化如表 5 所示, 在 0 ~ 1 000 m 范围内, REEs 浓度的剖面分布具有表层低、随着深度的增加而增加特点, 具有类营养盐式的分布特征, 表明海水中 REEs 参与了生物地球化学的垂向循环。表层以下, 随深度的增加, REEs 先略微降低, 可能是由于表层受到风沙输入的影响, 且随着深度的增加逐渐变小^[48]。此外, 生物作用也可能导致 REEs 的略微清除, 极小值一般位于 100~150 m。随深度的增加逐渐增加, 这主要是由于沉降颗粒的再矿化使得 REEs 得到释放。

4 结论

本文建立了一种以 InertSep ME-2 树脂为固相萃取剂的 REEs 预处理方法, 可用于不同盐度水体及大洋海水中低浓度 REEs 的快速、准确分析。将树脂富集过程的实验条件进行了优化, 优化后的方法具有回收率高、空白低、检出限低的优点, 对 NASS-7 标准海水中的 REEs 测量结果也证明了本方法的准确性。对于不同盐度梯度和大洋海水的检测, 进一步验证了该方法在自然水体样品中的适用性。使用同一自然海水样品分别经过 Nobias PA1 树脂萃取和 InertSep ME-2 树脂进行预富集, 结果显示两组数据基本一致 (偏差 < 5%), 说明同传统的 Nobias PA1 树脂富集方法相比, InertSep ME-2 树脂同样具有很好的 REE 回收能力和萃取效果, 同时由于其获取更为简便, 因此展现出更大的优势。

表 5 Nobias 树脂与 InertSep ME-2 树脂测量的稀土元素质量摩尔浓度数据对比(单位: pmol/kg)

Tab. 5 Comparison of REEs molality data measured using the Nobias and InertSep ME-2 resins (unit: pmol/kg)

深度/m	ME-2Pr	NobiasPr	偏差%	ME-2Gd	NobiasGd	偏差%	ME-2Yb	NobiasYb	偏差%
S1 (2021 年 5 月 14 日; 136°E, 29.5°N)									
25	1.30	1.32	1.54	1.41	1.39	1.42	1.32	1.27	3.79
50	1.27	1.28	0.79	1.43	1.41	1.40	1.34	1.29	3.73
100	1.31	1.31	0.00	1.64	1.58	3.66	1.34	1.30	2.99
150	1.36	1.38	1.47	1.82	1.79	1.65	1.38	1.35	2.17
250	1.37	1.40	2.19	1.95	1.89	3.08	1.51	1.49	1.32
500	1.81	1.84	0.66	2.26	2.22	1.77	2.20	2.12	3.64
992	3.89	4.00	2.83	3.84	3.69	3.91	5.73	5.58	2.62
S2 (2021 年 5 月 14 日; 136°E, 28.5°N)									
25	1.37	1.31	4.38	1.74	1.70	2.30	1.39	1.35	2.88
50	1.41	1.43	1.42	1.89	1.77	6.35	1.36	1.33	2.21
100	1.31	1.28	2.29	1.65	1.65	0.00	1.39	1.41	1.44
150	1.43	1.40	2.10	1.79	1.71	4.47	1.4	1.43	2.14
250	1.40	1.42	1.43	1.92	1.88	2.08	1.78	1.81	1.69
500	2.02	2.10	3.96	2.64	2.55	3.41	2.75	2.81	2.18
1 000	4.40	4.26	3.18	4.74	4.51	4.85	6.57	6.65	1.22

*偏差% = (ME-2-REE/Nobias-REE) - 1

致谢: 感谢焦体莹对论文修改的过程提出的意见, 感谢高敏学、孔祥宇对样品采集的帮助, 该航次样品采集由“东方红 3”科考船实施, 在此一并致谢。

参考文献:

- [1] 赵振华. 微量元素地球化学[J]. 地球科学进展, 1992, 7(5): 65-66.
ZHAO Zhenhua. Trace element geochemistry[J]. *Advances in Earth Science*, 1992, 7(5): 65-66
- [2] ELDERFIELD H, GREAVES M J. The rare earth elements in seawater[J]. *Nature*, 1982, 296: 214-219.
- [3] SHOLKOVITZ E R. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(10): 2181-2190.
- [4] GOLDSTEIN S J, JACOBSEN S B. REE in the Great Whale River estuary, northwest Quebec[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1988, 88(s3/4): 241-252.
- [5] SHOLKOVITZ E R. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1992, 114(1): 77-84.
- [6] WANG Z L, LIU C Q. Geochemistry of rare earth elements in the dissolved, acid-soluble and residual phases in surface waters of the Changjiang Estuary[J]. *Journal of Oceanography*, 2008, 64(3): 407-416.
- [7] PEARCE C R, JONES M T, OELKERS E H, et al. The effect of particulate dissolution on the neodymium (Nd) isotope and Rare Earth Element (REE) composition of seawater[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 369/370: 138-147.
- [8] MORTON P L, LANDING W M, SHILLER A M, et al. Shelf inputs and lateral transport of Mn, Co, and Ce in the Western North Pacific Ocean[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2019, 6: 591.
- [9] MITRA A, ELDERFIELD H, GREAVES M J. Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Marine Chemistry*, 1994, 46(3): 217-235.
- [10] DEBAAR H J W, GERMAN C R, ELDERFIELD H, et al. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(5): 1203-1219.
- [11] ZHANG J, AMAKAWA H, NOZAKI Y. The comparative behaviors of yttrium and lanthanides in the seawater of the North Pacific[J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 21(24): 2677-2680.
- [12] STICHEL T, HARTMAN A E, DUGGAN B, et al. Separating biogeochemical cycling of neodymium from water mass mixing in the Eastern North Atlantic[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 412: 245-260.
- [13] SEO H, KIM G. Rare earth elements in the East Sea (Japan Sea): Distributions, behaviors, and applications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 286: 19-28.

- [14] OSBORNE A H, HALEY B A, HATHORNE E C, et al. Rare earth element distribution in Caribbean seawater: Continental inputs versus lateral transport of distinct REE compositions in subsurface water masses[J]. *Marine Chemistry*, 2015, 177: 172-183.
- [15] NOZAKI Y, ZHANG J, AMAKAWA H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148(1/2): 329-340.
- [16] LIU Q, ZHANG J, HE H J, et al. Significance of nutrients in oxygen-depleted bottom waters via various origins on the mid-outer shelf of the East China Sea during summer[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 826: 154083.
- [17] LV N, CHEN K Y. Non-matrix-matched 9 μm U-Pb dating of zircon using excimer laser ablation ICP-MS[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2021, 42(1): 51-61.
- [18] XIAO Y T, YANG J, DENG J. Influence of spot size on LA-ICP-MS ablation behavior for synthetic calcium tungstate and silicate glass reference material NIST SRM 610[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2021, 42(1): 36-42.
- [19] LIN X, GUO W, JIN L L, et al. Review: Elemental analysis of individual fluid inclusions by laser ablation-ICP-MS[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2020, 41(1): 1-10.
- [20] KUZNETSOVA O V, TIMERBAEV A R. Direct seawater analysis by high-resolution ICP-MS provides insights into toxic metal accumulation in marine sediments[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2021, 42(2): 85-90.
- [21] ZHU Y B. Determination of rare earth elements in seawater samples by inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry after coprecipitation with magnesium hydroxide[J]. *Talanta*, 2020, 209: 120536.
- [22] RAUT N M, HUANG L S, AGGARWAL S K, et al. Determination of lanthanides in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry using thorium as oxide and hydroxide correction standard[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2003, 58(5): 809-822.
- [23] CHUNG C H, BRENNER I, YOU C F. Comparison of microconcentric and membrane-desolvation sample introduction systems for determination of low rare earth element concentrations in surface and subsurface waters using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(9): 849-856.
- [24] ZHU Y B, NAKANO K, SHIKAMORI Y, et al. Direct determination of rare earth elements in natural water samples by inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry with oxygen as the reaction gas for separating spectral interferences[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 179: 106100.
- [25] NOZAKI Y, ALIBO D S. Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2003, 205(3/4): 155-172.
- [26] SHABANI M B, AKAGI T, SHIMIZU H, et al. Determination of trace lanthanides and yttrium in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration with solvent extraction and back-extraction[J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 62(24): 2709-2714.
- [27] ARSLAN Z, OYMAK T, WHITE J. Triethylamine-assisted $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coprecipitation/preconcentration for determination of trace metals and rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1008: 18-28.
- [28] AMAKAWA H, SASAKI K, EBIHARA M. Nd isotopic composition in the central North Pacific[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(16): 4705-4719.
- [29] PIEPGRAS D J, WASSERBURG G J. Neodymium isotopic variations in seawater[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 50(1): 128-138.
- [30] ZHANG T H, SHAN X Q, LIU R X, et al. Preconcentration of rare earth elements in seawater with Poly(acrylamino-phosphonic dithiocarbamate) chelating fiber prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(18): 3964-3968.
- [31] VASSILEVA E, FURUTA N. Application of iminodiacetate chelating resin muromac A-1 in on-line preconcentration and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace elements in natural waters[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2003, 58(8): 1541-1552.
- [32] NEVES H P, DIAS FERREIRA G M, DIAS FERREIRA G M, et al. Liquid-liquid extraction of rare earth elements using systems that are more environmentally friendly: Advances, challenges and perspectives[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 282: 120064.
- [33] MOLLER P, DULSKI P, LUCK J. Determination of rare-earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass-spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 1992, 47(12): 1379-1387.
- [34] HATJE V, BRULAND K W, FLEGAL A R. Determination of rare earth elements after pre-concentration using NOBIAS-chelate PA-1@resin: Method development and application in the San Francisco Bay plume[J]. *Marine Chemistry*, 2014, 160: 34-41.

- [35] KAGAYA S, SAEKI Y, MORISHIMA D. Advancements in instrumentation: Potential of presep poly-chelate as a chelating resin: Comparative study with some aminocarboxylic acid-type resins[J]. *Analytical Sciences*, 2013, 29: 1107-1112.
- [36] FURUSHO Y, ONO M, YAMADA M, et al. Advanced solid phase extraction for inorganic analysis and its applications[J]. *Japan Analyst*, 2008, 57(12): 969-989.
- [37] KAGAYA S, AOKI Y, SAEKI Y, et al. Applicability of InertSep ME-2 to solid-phase extraction of trace elements[J]. *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, 2017, 71(5): 282-290.
- [38] YOKOTA Y, GEMMEI-IDE M, INOUE Y, et al. Applicability of internal standardization with Yttrium to the solid-phase extraction of trace elements in groundwater and wastewater using an aminocarboxylic acid-type chelating resin[J]. *Analytical Sciences*, 2021, 37(8): 1147-1156.
- [39] 胡圣虹, 林守麟, 刘勇胜, 等. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(3): 368-372.
HU Shenghong, LIN shoulin, LIU Yongsheng, et al. Studies on the calibration of matrix effects and polyatomic ion for rare earth elements in geochemical samples by ICP-MS[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21(3): 368-372.
- [40] CUTTER G, CASCIOTTI K, CROOT P, et al. Sampling and Sample-Handling Protocols for GEOTRACES Cruises[M]. GEOTRACES International Project Office, Toulouse, France, 2010. <https://doi.org/10.25607/OBP-2>.
- [41] WANG B S, LEE C P, HO T Y. Trace metal determination in natural waters by automated solid phase extraction system and ICP-MS: The influence of low level Mg and Ca[J]. *Talanta*, 2014, 128: 337-344.
- [42] 李谦, 孙少忆, 张学玲, 等. 铅离子印迹固相萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定高盐食品中铅的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2024, 60(10): 1082-1084.
- LI Qian, SUN Shaoyi, ZHANG Xuelling, et al. Determination of lead content in high salt foods by lead ion imprinted solid phase extraction graphite furnace atomic absorption spectroscopy[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2024, 60(10): 1082-1084.
- [43] KAGAYA S, SAEKI Y, MORISHIMA D, et al. Potential of Presep® polyChelate as a chelating resin: comparative study with some aminocarboxylic acid-type resins[J]. *Analytical Sciences*, 2013, 29(11): 1107-1112.
- [44] EBELING A, ZIMMERMANN T, KLEIN O, et al. Analysis of seventeen certified water reference materials for trace and technology-critical elements[J]. *Geo-standards and Geoanalytical Research*, 2022, 46(2): 351-378.
- [45] LIAO X, ZHANG W, YANG T, et al. Accurate determination of rare earth elements in small volumes of porewater from marine sediments by laser ablation solution sampling ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(1): 156-165.
- [46] SCHMIDT K, PAUL S A L, ACHTERBERG E P. Assessing the availability of trace metals including rare earth elements in deep ocean waters of the Clarion Clipperton Zone, NE Pacific: Application of an in situ DGT passive sampling method[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2022, 155: 116657.
- [47] KRAEMER D, SCHMIDT K, KLIMPEL F, et al. Tracking the distribution of persistent and mobile wastewater-derived substances in the southern and central North Sea using anthropogenic gadolinium from MRI contrast agents as a far-field tracer[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 207: 116794.
- [48] JEANDEL C, DELATTRE H, GRENIER M, et al. Rare earth element concentrations and Nd isotopes in the Southeast Pacific Ocean[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2013, 14(2): 328-341.

Determination of rare earth elements in seawater by solid-phase extraction with InertSep ME-2 chelating resin followed by inductively coupled plasma mass spectrometry

LIN Xu^{1, 2}, CUI Guanghao^{1, 2}, CAO Axiang^{1, 3}, HE Qian¹, WANG Jigang⁴, ZHANG Jing^{1, 4}, LIU Qian¹

(1. Frontier Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, the Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 4. Institute for Advanced Ocean Study, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 5. Faculty of Science, Academic Assembly, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 9308555, Japan)

Received: Oct. 26, 2024

Key words: seawater; rare earth elements; InertSep ME-2 chelating resin; ICP-MS; solid-phase extraction

Abstract: Rare earth elements (REEs) serve as excellent tracers for indicating the sources and evolutionary processes of substances in the ocean. Nevertheless, the concentration of REEs in seawater is exceedingly low, measured in picomoles per kilogram, and the presence of high salinity in the seawater matrix introduces substantial challenges for accurate measurement. This study developed a method for enriching trace REEs in seawater using a novel chelating resin (i.e., InertSep ME-2) coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for measurement. This study also conducted structural characterization of the chelating resin material and explored the mechanism of REE enrichment by the resin. X-ray photoelectron spectroscopy analysis showed that InertSep ME-2 resin is mainly composed of the elements C and O. Fourier transform infrared spectroscopy showed that the resin adsorbs Lu and exhibits a characteristic peak generated by the twisted vibration of carboxylate ions at 657 cm^{-1} , indicating that REEs are adsorbed in the form of carboxylate salts in the resin. The experimental results showed that the best enrichment effect was achieved when the pH of the seawater sample was adjusted to 5.0–5.1, with 12 mL of 0.4 mol/L NH_4Ac used to remove salts, 2 mL of 2 mol/L HNO_3 used as the eluent, and 3–6 mL/min set as the sample injection speed. The recovery rate of this method for REE enrichment in seawater ranged from 92% to 103%, with detection limits ranging from 0.000 25 pmol/kg to 0.054 pmol/kg. The precision of the analysis was less than 5% ($n = 6$). The accuracy of the method is verified to be high using the NASS-7 standard seawater, and the difference between the measured concentration and the literature average is within one standard deviation range. The method established in this study can be used to determine REE concentrations in low-salinity river water, estuarine salinity gradient zones, and high-salinity seawater samples.

(本文编辑: 赵卫红)