

DOI:10.16788/j.hddz.32-1865/P.2019.04.009

引用格式:蔡述伟,程青,李华玲,等. 浊点萃取-电感耦合等离子体质谱法测定高矿化度水中的稀土元素[J]. 华东地质, 2019, 40(4): 317-320.

浊点萃取-电感耦合等离子体质谱法 测定高矿化度水中的稀土元素

蔡述伟, 程 青, 李华玲, 黄海波

(中国地质调查局南京地质调查中心, 南京 210016)

摘要: 文章采用浊点萃取-电感耦合等离子体质谱法测定高矿化度水中的稀土元素, 高矿化度水中的稀土元素与 8-羟基喹啉生成疏水性络合物, 经水浴加热, 稀土元素络合物被萃取到 TritonX-114 表面活性剂相。对影响浊点萃取效率的主要因素进行分析, 发现检出限为 $0.002 \sim 0.005 \mu\text{g/L}$, 实际水样的加标回收率为 $93.3\% \sim 107.1\%$, 测定结果的相对标准偏差(RSD)为 $2.12\% \sim 3.53\%$ 。

关键词: 稀土元素; 电感耦合等离子体质谱法; 浊点萃取; 高矿化度水

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 2096-1871(2019)04-317-04

在水体中, 稀土元素与许多有害重金属元素一样, 具有相对一致的水化学性质, 利用稀土元素在不同载体中的含量和配分模式, 可推演出不同的地质过程和物质来源。在陆地、海洋和河流研究中, 载体的稀土元素信息可指示物质来源、岩石矿物形成条件、地球化学分异作用及沉积环境变化, 也可作为生态环境中反映某些元素来源与演化过程的示踪物质^[1-7]。水中稀土元素含量往往较低, 需要采用灵敏的测定方法。电感耦合等离子体质谱法具有灵敏度高、检出限低、动态线性范围宽、干扰少、可同时进行多元素测定等优势^[8-10], 利用高分辨电感耦合等离子体质谱仪可有效降低或避免质谱的重叠干扰。但是, 在高分辨模式下, 离子传输效率降低导致分析灵敏度降低, 不利于测定稀土元素含量较低的样品。此外, 一些高盐度水(如海水、高矿化度地下水、污染水等)中往往含有较高浓度的易电离元素, 使用 ICP-MS 测定时存在基体效应、锥口堵塞及质谱干扰等问题, 严重影响了稀土元素的准确测定。该类样品中的稀土元素很难直接准确测

定, 需要采用适当的分离富集手段, 达到分离高盐基质及富集水中的稀土元素的目的。目前, 样品前处理手段主要有共沉淀、溶剂萃取和螯合吸附等, 但操作繁琐, 易引入污染。浊点萃取是一种利用表面活性剂的分相和增溶实现对待测物质富集分离的方法^[11], 与传统萃取技术相比, 不使用有毒有害的挥发性有机溶剂, 操作简便。陈金凤等^[12]以 2-噻吩甲酰三氟丙酮为络合剂, TritonX-114 为萃取剂, 利用浊点萃取法富集矿泉水中的 7 种稀土元素, 用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定。受检测仪器性能限制, 对一些水中稀土元素含量极低的样品, 采用该方法的检出限尚不能令人满意。

目前, 以 8-羟基喹啉为络合剂, TritonX-114 为萃取剂, 利用浊点萃取-高分辨电感耦合等离子体质谱法测定高矿化度水样中稀土元素的方法报道较少, 该方法既可使水中稀土元素与高盐基体分离, 降低后续仪器测定干扰, 又富集了水样中的稀土元素, 可检测水中更低含量的稀土元素, 方法简便、灵敏、高效。

* 收稿日期: 2018-08-06 修订日期: 2018-10-30 责任编辑: 谭桂丽

基金项目: 国家自然科学基金“南通地区浅层地下水中稀土元素分布特征及其示踪意义(编号: 41302209)”项目资助。

第一作者简介: 蔡述伟, 1958 年生, 男, 教授级高级工程师, 主要从事分析测试技术研究。

1 试验部分

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 试验仪器及设备

ELEMENT 2 高分辨电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司),pH 计(上海精密仪器仪表有限公司),离心机(上海安亭科学仪器厂),电热恒温水浴锅(常州国华电器有限公司);Millipore 超纯水机。

1.1.2 试剂

稀土元素混合标准工作溶液:稀土元素各级标准溶液由美国 Spex 公司生产的 1 000 mg/L 混合稀土元素标准溶液逐级稀释而成。

仪器条件优化调谐液:含 1 $\mu\text{g/L}$ Ba、B、Co、Fe、Ga、In、Li、Lu、Na、Rh、Sc、Tl、U、Y、K 的 1% HNO_3 混合溶液。

内标溶液:10 ng/ml Rh 的 0.5% HNO_3 溶液,由国家标准物质中心生产的 1 000 mg/L Rh 标准溶液(编号:GSB04-1746-2004)稀释而成。

HNO_3 :超纯级(苏州晶瑞化学公司生产)。

TritonX-114、8-羟基喹啉为分析纯。

实验用水为高纯水。

1.2 仪器参数

ELEMENT 2 高分辨电感耦合等离子体质谱仪仪器参数见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器参数
Table 1 Instrumental parameters for ICP-MS

仪器参数	参数值	仪器参数	参数值
射频功率	1 185 W	Z-炬管位置	-1.10 mm
样品气流量	1.024 L/min	采样深度	-1.5 mm
辅助气流量	0.64 L/min	采样锥孔径	1.1 mm
冷却气流量	16.05 L/min	截取锥孔径	0.8 mm
蠕动泵泵速	20 r/min	采样时间	0.01 s

1.3 实验方法

分别取 10 ng/ml 的稀土元素标准溶液 0 ml、0.25 ml、1 ml、5 ml、10 ml 于 15 ml 尖底离心管中,加入少量水及 0.5% 8-羟基喹啉溶液 1 ml,用 5% 氢氧化钠溶液调至 $\text{pH} \approx 8$,稀释至 10 ml,摇匀,5 min 后加入 2% TritonX-114 溶液 2 ml,置 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 10 min,取下冷却。在 4 000 r/min 下离心 3 min

使两相分离,弃去上层溶液。加 1 ml 硝酸溶解有机相,稀释至 5 ml,稀土各元素标准曲线浓度分别为 0 ng/ml、0.5 ng/ml、2 ng/ml、10 ng/ml、20 ng/ml,按等离子体质谱仪器工作条件测定水中稀土元素,绘制校正曲线。

分别取 10 ml 水样,其余操作同校正曲线。根据测定结果计算样品中各稀土元素含量。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对萃取率的影响

稀土元素与 8-羟基喹啉形成疏水性络合物才可被萃取到表面活性剂中,萃取率主要取决于在一定 pH 值下络合物的形成情况,因此,溶液的 pH 值影响溶液中稀土元素的萃取率。稀土元素化学性质相似,不同 pH 值对 La 萃取率的影响如图 1 所示。

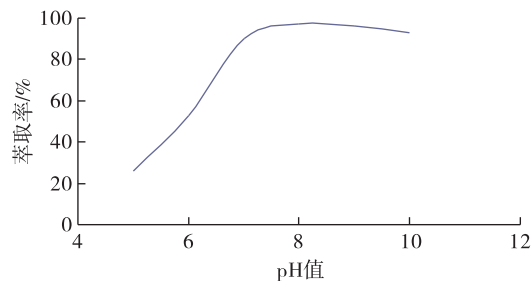


图 1 溶液 pH 值对 La 萃取率影响曲线

Fig. 1 Effect of solution pH value on La extraction rate

结果表明,pH 值 ≈ 8 时,溶液中的 La 完全萃取。本文在此溶液酸度下萃取稀土元素。

2.2 8-羟基喹啉用量的影响

8-羟基喹啉用量较少,稀土元素络合不完全,萃取率低;8-羟基喹啉用量过多,稀土元素优先萃取到表面活性剂中,萃取率下降。本文考察了 0.5% 8-羟基喹啉用量在 0.5~3 mL 时对萃取率的影响,发现 8-羟基喹啉用量为 0.5~2 mL 时,稀土元素的萃取率无明显变化,实验选择 0.5% 8-羟基喹啉溶液,用量为 1 mL。

2.3 水浴时间对萃取率的影响

8-羟基喹啉与稀土元素发生反应需要一定时间,当反应完全后,继续延长水浴时间,可能破坏络合物的结构,使萃取率下降。实验考察了不同平衡时间对萃取率的影响,恒温水浴 5~15 min 时,稀

元素萃取率差异较小,因此,选取水浴时间为 10 min。

2.4 稀土元素的检出限

以空白溶液重复测定 7 次获得数据标准偏差的 3 倍计算稀土元素的检出限,结果见表 2。所测稀土元素的检出限为 0.002~0.005 $\mu\text{g/L}$ 。

表 2 水中稀土元素的检出限

元素	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	元素	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
^{140}Ce	0.003	^{175}Lu	0.002
^{163}Dy	0.005	^{146}Nd	0.004
^{166}Er	0.002	^{141}Pr	0.003
^{153}Eu	0.002	^{147}Sm	0.003
^{157}Gd	0.003	^{159}Tb	0.002
^{165}Ho	0.002	^{169}Tm	0.003
^{139}La	0.004	^{172}Yb	0.003

2.5 样品加标回收试验

在水样中加入混合标准溶液,根据水样和加标后水样的测定结果计算加标回收率。回收率为 93.3%~107.1% (表 3),方法准确度良好。

表 3 样品加标回收结果

Table 3 Recovery results of spiked samples for detected rare earth elements in water

元素	本底值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测得值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
^{140}Ce	0.081	0.01	0.092	101.1
^{163}Dy	0.019	0.01	0.030	103.4
^{166}Er	0.007	0.01	0.016	94.1
^{153}Eu	0.043	0.01	0.055	103.8
^{157}Gd	0.016	0.01	0.025	96.2
^{165}Ho	0.005	0.01	0.014	93.3
^{139}La	0.031	0.01	0.042	102.4
^{175}Lu	0.004	0.01	0.015	107.1
^{146}Nd	0.036	0.01	0.047	102.2
^{141}Pr	0.015	0.01	0.024	96.0
^{147}Sm	0.018	0.01	0.027	96.4
^{159}Tb	0.007	0.01	0.016	94.1
^{169}Tm	0.005	0.01	0.014	93.3
^{172}Yb	0.009	0.01	0.018	94.7

2.6 水样品测定

对取自南通地区的高矿化度水样品中稀土元

素平行测定 6 次,测定结果的相对标准偏差(RSD)为 2.12%~3.53% (表 4)。可知,水样品中大部分稀土元素可用 ICP-MS 法不经富集测定,但对一些含量极低的稀土元素如 Lu、Tb、Tm、Yb 等,须经富集后测定。

表 4 水样中稀土元素测定结果

Table 4 Analysis results of rare earth elements in water samples

元素	均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	元素	均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%
^{140}Ce	0.053	2.61	^{175}Lu	0.002	2.37
^{163}Dy	0.019	3.53	^{146}Nd	0.031	3.16
^{166}Er	0.004	2.52	^{141}Pr	0.013	2.12
^{153}Eu	0.126	2.81	^{147}Sm	0.016	2.53
^{157}Gd	0.012	2.23	^{159}Tb	0.001	2.15
^{165}Ho	0.005	2.26	^{169}Tm	0.001	3.25
^{139}La	0.032	3.23	^{172}Yb	0.002	2.52

3 结 论

采用浊点萃取技术分离富集高矿化度水中的痕量稀土元素,萃取效率高,操作简便快速,对环境影响小,数据可靠,灵敏度高,安全,低毒。方法检出限低、精密度好、准确度高。实际水样的加标回收率为 93.3%~107.1%,样品测定结果的相对标准偏差(RSD)为 2.12%~3.53%。该方法可用于高矿化度水中稀土元素的测定。

参考文献

- [1] 郑天亮,邓娅敏,鲁宗杰,等. 江汉平原浅层含砷地下水稀土元素特征及其指示意义[J]. 地球科学,2017,42(5):693-706.
- [2] 何阳阳,温春齐,刘显凡. 西藏多不杂铜矿床脉石矿物稀土元素地球化学示踪[J]. 有色金属工程,2018,8(3):115-119.
- [3] 周海玲,苏春利,李俊霞,等. 大同盆地沉积物 REE 分布特征及其对碘富集的指示[J]. 地球科学,2017,42(2):298-306.
- [4] 张坤,季宏兵,褚华硕,等. 黔西南喀斯特地区红色风化壳的物源及元素迁移特征[J]. 地球与环境,2018,46(3):257-266.
- [5] 殷晓曦,陈陆望,刘延娴,等. 宿县—临涣矿区深部含水层水循环稀土元素示踪[J]. 中国稀土学报,2017,35(5):632-641.
- [6] JOHANNESSON K H, STERZENBACH K J,

- HODGE V F. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(17): 3605-3618.
- [7] 朱兆洲, 刘丛强, 王中良, 等. 太湖水体中稀土元素地球化学特征[J]. *中国稀土学报*, 2011, 29(2): 233-238.
- [8] 李华玲, 蔡述伟, 郑荣华. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定透析用水中的 12 种元素[J]. *资源调查与环境*, 2013, 34(4): 275-278.
- [9] 田春霞. 质谱法分析稀土元素应用进展[J]. *分析试验室*, 2016, 35(12): 1477-1482.
- [10] 王丹红, 林建杰, 蔡春平, 等. 在线分离富集-ICP-MS 法直接测定海水中痕量稀土元素[J]. *分析试验室*, 2016, 35(7): 773-776.
- [11] 孙梅, 刘桂建, 吴强华. 浊点萃取技术在环境样品痕量元素分析中的应用研究进展[J]. *环境化学*, 2013, 32(6): 1016-1024.
- [12] 陈金凤, 张艳燕, 钟坚海, 等. 浊点萃取结合电感耦合等离子体-原子发射光谱法富集测定矿泉水中钆等 7 种稀土元素[J]. *检验检疫学刊*, 2015, 25(3): 41-43.

Determination of REEs in highly mineralized water by cloud point extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry

CAI Shu-wei, CHENG Qing, LI Hua-ling, HUANG Hai-bo

(Nanjing Center, China Geological Survey, Nanjing 210016, China)

Abstract: This study determined the contents of rare earth elements in highly mineralized water using inductively coupled plasma mass spectrometry with cloud point extraction. Hydrophobic complex, generated from the rare earth elements in high salinity water and 8-hydroxyquinoline, was extracted into tritonx-114 surfactant phase by water bath heating. Analysis of the main factors affecting the extraction efficiency of turbidity point shows that the detection limits are $0.002 \sim 0.005 \mu\text{g/L}$, the recovery of actual water samples ranges from $93.3\% \sim 107.1\%$ and the measured relative RSD values are $2.12\% \sim 3.53\%$.

Key words: rare earth elements; inductively coupled plasma mass spectrometry; cloud point extraction; high salinity water