

· 分析测试 ·

水体超低含量稀土元素分析方法研究进展

王中良¹, 白 莉^{1,2}

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

摘 要:最近二十年来,有关表生水体稀土元素地球化学的研究成为热点研究方向之一,研究范围涉及陆地水体系统和海洋水体系统等各个方面。但是目前为止,SCI 期刊发表的有关水体稀土元素的研究数据依然非常少,关键是亟需建立超低含量稀土的分析方法。为此,我们根据自己近几年的工作实践,总结了水体稀土元素的测试方法、常用手段,以及各种测试手段的优劣和应该注意的问题,以期为我国在表生水体稀土元素地球化学领域的研究提供一些基本信息。

关 键 词:稀土元素;水体;测试;ICP-MS;分离纯化

稀土元素已被广泛用来示踪各类地球化学过程,它们比单元素示踪体系有更好的示踪性质^[1~9]。以前研究中,REE 被认为在许多地质过程中行为惰性,属于高度不活动元素,从而成为理想的物源指示元素组。但随着近二十年稀土元素地球化学研究的发展,这一认识已大大改变。这与近 20 年来包括同位素稀释质谱分析(ID-MS)、等离子体质谱分析(ICP-MS)和中子活化(INAA)等高精度超低含量稀土元素分析方法的开发和应用密切相关。这是因为表生水体中稀土元素浓度非常低,对于绝大多数表生水体而言,稀土元素浓度仅为 $(0.5 \sim 50) \times 10^{-12}$ 左右。如此低的稀土元素浓度,使以前的常规的测试方法根本无法获得满意的结果。而高灵敏度的质谱方法和中子活化法则可以较好地测定水体超低含量稀土元素,使表生水体稀土元素地球化学研究成为稀土元素地球化学研究领域的主要热点之一。

用来分析稀土元素(表 1)。但通常仅中子活化法和质谱法,用于测定表生水体中的稀土元素。

表 1 不同测试方法测定 REE 的检测限对比

稀土元素	FlameAAS ($\times 10^{-9}$)	GFAAS ($\times 10^{-9}$)	ICP-AES ($\times 10^{-9}$)	ICP-MS ($\times 10^{-12}$)
Y	350		0.2	0.01~0.1
La	2000		0.02	0.01~0.1
Ce	100,000		8	0.01~0.1
Pr	5000		0.8	0.01~0.1
Nd	850		2	0.01~0.1
Sm	750		7	0.01~0.1
Eu	1.5	0.8	0.3	0.01~0.1
Gd	2000		3	0.01~0.1
Tb	700	0.2	5	0.01~0.1
Dy	40	1.8	0.3	0.01~0.1
Ho	60		0.5	0.01~0.1
Er	35	3.8	0.7	0.01~0.1
Tm	20		1.5	0.01~0.1
Yb	4	0.15	0.3	0.01~0.1
Lu	300		0.05	0.01~0.1

中子活化法(IANN)的检测限通常与普通的等离子体质谱法(ICP-MS)大致相当,但精度要差一

1 不同测试方法对比

虽然测定稀土元素浓度的分析方法很多(如重量法、容量法、吸光光度法、荧光光度法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光光谱法、X-射线荧光光谱法、发光分析法、电化学分析法、等离子体光谱法、中子活化法、和质谱分析法等)。多数都可以

收稿日期:2006-03-23 收到

基金项目:中科院创新工程重要方向项目资助(KZCX3-SW-140);国家自然科学基金资助项目(40573005)

第一作者简介:王中良(1970-),男,研究员,从事环境地球化学及同位素地球化学研究。

些。而且不能同时测定所有的稀土元素,只能测定单个稀土元素,显然不能讨论稀土元素的配分模式。所以中子活化法的应用并不广泛,仅在 20 世纪 80 年代发表少量数据,现在使用的人已非常少。同位素稀释-热电离质谱(ID-TIMS)法的检测限和测试精度都比中子活化法和等离子体质谱法要好,是目前所有 REE 测定仪器中最好的^[10,11]。但是由于 ID-TIMS 方法价格昂贵,且操作难度大,有些单同位素稀土无法测定(如 Pr、Tb、Ho、Tm 等),所以其应用未能普及,这也是为什么较早(1990 年前后)的表生水体稀土元素的数据相对较少,且主要集中在欧美国家的少数几个实验室的主要原因。90 年代以后,ICP-MS 测试技术迅速发展和成熟,并被广泛应用于表生水体稀土元素浓度测试^[12],带来了十几年来来的表生水体稀土元素的研究高潮。所以迄今,在表生水体稀土元素的测试中,应用最广泛的还是 ICP-MS 测定方法。最近,随着 ICP-MS 技术的迅速发展,许多技术已克服了目前使用最多的普通的四极杆型 ICP-MS 的不足之处,如多道接收等离子体质谱(MC-ICP-MS)和高分辨率等离子体质谱(HR-ICP-MS)的检测限都已接近或超过 TIMS,可以达到 1 pg/L 甚至是 50 fg/L 级别,而目前使用较多的四极杆型 ICP-MS 的检测限多为 10(100 pg/L 左右。而且 MC-ICP-MS 在测定同位素方面具有比其他 ICP-MS 有无与伦比的优势。

2 水样预分离富集方法

在表生水体稀土元素测试过程中,通常要预富集水体中的稀土元素。其目的—是消除基质元素对 ICP-MS 测定的影响,二是富集浓度较低的稀土元素,测试结果。虽然目前 ICP-MS 的检测限已越来越低,通常可以不经预富集就能直接测定表生水体中的稀土元素,而事实上有些稀土数据就是使用高分辨率 ICP-MS 直接测定的。但是,为了尽量减少基质元素的干扰,还是要预先分离富集,因为在 ICP-MS 测定中,基质元素 Ba、Hg、和 Pb 的干扰因素不可忽视,有时甚至非常明显。另外,对于海水和饱和矿化水等高离子强度水体来说,一定要分离,因为 ICP-MS 测定要求的测试液的总离子浓度通常小于 100×10^{-6} 。

高分辨率等离子体质谱(如 Finnigan Element2 型)使基质元素 Ba、Hg、和 Pb 的干扰和稀土元素本身分离开。因为它可将质量数差别非常微小的离子

团区分开来,如¹⁴⁶Nd 和¹³⁰Ba¹⁶O⁺间微小的质量差别等。此外检测限非常低。使原来必须进行预处理的海水等高离子强度样品在经过一定程度稀释后,就可直接用 HR-ICP-MS 测定。但目前对于 HR-ICP-MS 直接测定高离子强度水体中稀土元素的论述基本还处于理论阶段,目前没有发表相关数据。根据我们的实际操作经验,该方法的可行性和可操作性还有待改善。

表生水体中稀土元素的预分离富集方法主要有有机试剂络合萃取(液-液萃取法)、阳离子交换树脂分离、稀土专性吸附树脂分离、沉淀分离富集法等。通常使用的有机萃取剂有磷酸及其盐(酯)类和 β -二酮类以及其他种类等,如 P507、P204 及其混合液等^[13,14]。

目前使用较多的是 Shabani 等^[13]以正庚烷为有机相、以 HDEHP/H₂MEHP 混合有机液为萃取剂的 ICP-MS 测定方法。该方法的简要步骤如下:先用 HDEHP 和 H₂MEHP 混合萃取剂将 REE 自 pH 值为 1.5 的水溶液中萃取出来,然后再用 6 mol 浓盐酸将 REE 自萃取剂中反萃出来,并转化为 HNO₃ 盐上 ICP-MS 测定。使用与稀土元素萃取行为基本一致的 In 元素或稀土元素组中的一个或两个作萃取内标对萃取流程进行监控,用 Cd 或 Rn 作测试内标对测试过程中 ICP-MS 的质量漂移进行监控。整个分析过程需要在超净环境中完成,且所用试剂和水皆经过纯化,尤其是有机试剂都要经过蒸馏纯化,以将整个萃取流程的实验空白降到最小。该方法的测试空白都在最低稀土浓度的 5% 以下(以 1 升海水为例,其他水体更低),测试精度优于 $\pm 3\%$ 。

3 ICP-MS 测定中原子团干扰及排除方法以及最优测定同位素选择

ICP-MS 测定过程中,干扰离子主要有三类(表 2)。一是来自基质元素(最主要的是 Ba,其次是 Hg 和 Pb),这需要经过预先分离富集,一般都可以消除。二是轻稀土的氧化物对相同质量数的重稀土离子的干扰,可以通过监测相关轻稀土同位素的单同位素的标准溶液中的氧化物比例来计算扣除。通常,这类干扰的影响可以通过 ICP-MS 的相关仪器参数进行调整,以减少 ICP 测定过程中氧化物的生成率来降低。第三类干扰是轻重稀土相同同位素之间的信号叠加,对此目前还没有有效方法消除,只是

在测定过程中不测这些质量数相同的同位素罢了。

表 2 ICP-MS 测定干扰离子团及推荐使用最优测定同位素

稀土同位素	相对比例(%)	测定干扰离子	推荐测定同位素
⁸⁹ Y	100		89
¹³⁹ La	99.91		139
¹⁴⁰ Ce	88.48		140
¹⁴¹ Pr	100		141
¹⁴² Nd	27.13	¹⁴² Ce ⁺ (11%)	
¹⁴³ Nd	12.18		
¹⁴⁴ Nd	23.80	¹⁴⁴ Sm ⁺ (3.1%)	146
¹⁴⁶ Nd	17.19	¹³⁰ Ba ¹⁶ O ⁺	146
¹⁴⁷ Sm	15.00		147
¹⁵² Sm	26.70	¹⁵² Gd ⁺ (0.2%)	
		¹³⁶ Ba ¹⁶ O ⁺	
		¹⁵⁴ Gd ⁺ (2.18%)	
¹⁵⁴ Sm	22.70	¹³⁸ Ba ¹⁶ O ⁺	
¹⁵¹ Eu	47.80	¹³⁵ Ba ¹⁶ O ⁺	
¹⁵³ Eu	52.20	¹³⁷ Ba ¹⁶ O ⁺	153
¹⁵⁷ Gd	15.65		157
		¹⁵⁸ Dy ⁺ (0.1%)	
¹⁵⁸ Gd	24.84	¹⁴² Nd ¹⁶ O ⁺	
		¹⁴² Ce ¹⁶ O ⁺	
		¹⁶⁰ Dy ⁺ (2.34%)	
¹⁶⁰ Gd	21.86	¹⁴⁴ Nd ¹⁶ O ⁺	
¹⁵⁹ Tb	100	¹⁴³ Nd ¹⁶ O ⁺	159
		¹⁶² Er ⁺ (0.14%)	
¹⁶² Dy	25.50	¹⁴⁶ Nd ¹⁶ O ⁺	
¹⁶³ Dy	24.90	¹⁴⁷ Sm ¹⁶ O ⁺	163
		¹⁶⁴ Er ⁺ (1.61%)	
¹⁶⁴ Dy	28.20	¹⁴⁸ Sm ¹⁶ O ⁺	
¹⁶⁵ Ho	100	¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O ⁺	165
		¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O ⁺	
¹⁶⁶ Er	33.60	¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O ⁺	166
¹⁶⁷ Er	22.95	¹⁵¹ Eu ¹⁶ O ⁺	
		¹⁶⁸ Yb ⁺	
¹⁶⁸ Er	26.80	¹⁵² Sm ¹⁶ O ⁺	
¹⁶⁹ Tm	100	¹⁵³ Eu ¹⁶ O ⁺	169
¹⁷¹ Yb	14.30	¹⁵⁵ Gd ¹⁶ O ⁺	
		¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O ⁺	
¹⁷² Yb	21.90	⁴⁰ Ar ¹³² Ba ⁺	172
		³⁸ Ar ¹³⁴ Ba ⁺	
¹⁷³ Yb	16.12	¹⁵⁷ Gd ¹⁶ O ⁺	
		¹⁵⁸ Gd ¹⁶ O ⁺	
¹⁷⁴ Yb	31.80	⁴⁰ Ar ¹³⁴ Ba ⁺	
		¹⁷⁴ Hf ⁺	
¹⁷⁵ Lu	97.41	¹⁵⁹ Tb ¹⁶ O ⁺	175

4 水体稀土元素浓度研究结果

从世界范围来看,水体中溶解态 REE 的浓度非常低,平均仅 50 ng/kg 左右,且各水体间差别很大,从 0.1~2000 ng/kg 都有出现,相差达 3~4 个数量级,但主要浓度分布于 5~100 ng/kg。就河流而言,东亚、东南亚及南亚地区河流,如中国的长江和

巴基斯坦的印度河等,溶解态 REE 浓度相对偏低(仅 5 ng/kg 左右)。欧美一些国家的河流溶解态 REE 浓度相对偏高,可达 100~300 ng/kg。世界各大洋水体溶解态 REE 的浓度在所有地表水体中平均是最低的,且不同海域间大致相同深度的浓度差别不大。海洋 REE 浓度主要受营养盐海水分布特征控制,从而显示自表层向深水逐渐增加的 REE 浓度变化趋势,至 2000 m 以下相对稳定。湖泊水体相对复杂,由于受流域特征控制明显,其溶解态 REE 浓度范围变化非常大,有个别酸性湖泊溶解态 REE 浓度可达 2000 ng/kg,而一些碱性湖泊的溶解态 REE 浓度仅 0.1 ng/kg 左右。雨水中溶解态 REE 浓度在陆地水体系统中相对较低,而地下水的溶解态 REE 变化范围则相对较大。从所有地表水体的统计结果看,pH 值是影响和控制表生水体溶解态 REE 浓度的最重要因素,对各类不同性质的水体(如河流、湖泊、河口、地下水等)分别的统计结果也显示了同样的 REE 浓度与 pH 值的负相关关系。

5 结 论

(1)在测试表生水体稀土元素浓度时,通常可仅使用中子活化法和质谱法,已发表的有关表生水体稀土元素的数据基本都是这两种方法测定的。这是因为表生水体中溶解态 REE 的浓度非常低,普通测试方法根本无法准确测定。但中子活化法的应用并不广泛,仅在 80 年代发表有少量数据,目前表生水体稀土测试中,应用最广泛的还是 ICP-MS 测定方法。

(2)在表生水体稀土元素测试时,通常需预富集稀土元素。以消除基质元素对 ICP-MS 测定的影响,得到较好的测试结果。常用的预分离富集方法主要有有机试剂络合萃取、阳离子交换树脂分离、稀土专性吸附树脂分离、沉淀分离富集法等。目前使用较多的是 Shabani 等^[13]以正庚烷为有机相、以 HDEHP/H₂MEHP 混合有机液为萃取剂的 ICP-MS 测定方法。

(3)ICP-MS 测定过程中,干扰离子主要有基质元素、轻稀土氧化物对相同质量数的重稀土离子的干扰和是轻重稀土相同同位素之间的信号叠加,可以采取措予以排除。

(4)水体中溶解态 REE 的浓度非常低(5~100 ng/kg),平均含量仅为 50 ng/kg 左右。pH 值是影响和控制表生水体溶解态 REE 浓度的最重要因素,

REE 浓度与 pH 值呈负相关关系。

参考文献:

- [1] Alibo D S, Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63, 363—372.
- [2] Curmi P. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64:4131—4151.
- [3] De Baar H J W, Bacon M P, Brewer P G. Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the western North Atlantic ocean [J]. *Nature*, 1983, 301, 324—327.
- [4] Elderfield H, Greaves M J. The rare earth elements in seawater [J]. *Nature*, 1982, 296, 214—219.
- [5] Worrall F G, Pearson D. The development of acidic groundwaters in coal-bearing strata: Part I. Rare earth element fingerprinting [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16:1465—1480.
- [6] German C R, Masuzawa T, Greaves M J, *et al.* Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean: Cerium oxidation and the influence of hydrography [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59, 1551—1558.
- [7] Johannesson K H, Stetzenbach K J, Hodge V F. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61, 3605—3618.
- [8] Murphy K, Dymond J. Rare earth element fluxes and geochemical budget in the eastern equatorial Pacific [J]. *Nature*, 1984, 307:444—447.
- [9] Sholkovitz E R, Elderfield H, Szymczak R, *et al.* Island weathering: river sources of rare earth elements to the western Pacific Ocean [J]. *Marine Chemistry*, 1999, 68: 39—57.
- [10] Greaves M J, Elderfield H, Klinkhammer G P. Determination of the rare earth elements in natural waters by isotope-dilution mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1989, 218:265—280.
- [11] Hall G E M, Vaive J E, McConnell J W. Development and application of a sensitive and rapid analytical method to determine the rare-earth elements in surface waters [J]. *Chem. Geol.*, 1995, 120:91—109.
- [12] Aggarwal J K, Shabani M B, Palmer M R, *et al.* Determination of the rare earth elements in aqueous samples at sub-ppt levels by inductively coupled plasma mass spectrometry and flow injection ICPMS [J]. *Anal. Chem.*, 1996, 68: 4418—4423.
- [13] 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]. *Anal. Chem.*, 1990, 62:2709(2714).
- [14] 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]. *Anal. Chem.*, 1998, 70:3964—3968.