

# ICP-MS 测定表生水体稀土过程中 pH 值对 酸性磷萃取稀土效率的影响

朱兆洲<sup>1,2</sup>, 刘丛强<sup>1\*</sup>, 王中良<sup>1</sup>, 高 博<sup>1,3</sup>

- (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, 贵州 贵阳 550002;  
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039;  
3. 云南大学 资源环境与地球科学学院, 云南 昆明 650091)

**摘 要:** 针对目前最常用的液-液萃取、ICP-MS 测定法检测表生水体中微量稀土元素方法, 研究了不同 pH 值条件下, 酸性磷 (65% HDEHP 和 35% H<sub>2</sub>MEHP) 自表生水体中萃取稀土元素 (REEs) 的回收率。结果表明, 在 pH 1~4 的范围内, 不同性质的水体 (湖泊、河流、地下水) 有不同的 REEs 回收率。其中湖水在 pH 1.8~3.7 有 90% 以上的回收率, 最高回收率为 93.64%; 河水在 pH 2.1~3.5 范围内有 90% 以上的回收率, 最高回收率为 95.52%; 地下水仅在 pH 1.3~1.5 时回收率超过 90%, 最高回收率为 97.61%。说明在萃取不同表生水体中稀土元素时, 需要调到特定的 pH 值才能得到最好的萃取效果。

**关键词:** pH; 表生水体; 稀土元素; 萃取效率; 酸性磷

**中图分类号:** O65; X13

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-0277(2007)03-0017-05

稀土元素 (REEs) 是非常有用的微量元素地球化学指示剂, 是地球化学研究最常用的示踪手段之一。然而表生水体中稀土元素的含量浓度非常低, 通常只有几个到几十个 pmol/kg; 只有极高精度的化学分析方法和极高灵敏度的仪器才能保证对其进行准确分析<sup>[1~6]</sup>。有机磷化物的萃取方法是稀土研究中最常用的分离、富集方法之一<sup>[5~10]</sup>。Shabani 等用有机磷萃取-等离子质谱法将海水中的稀土元素富集高达 200 倍, 并能有效取出干扰 ICP-MS 对稀土进行测定的 Ba 等元素, 这一方法也随之成为最近十几年来研究表生水体稀土元素化学行为的重要手段。然而, 由于 shabani 等<sup>[5]</sup>的研究主要是针对离子强度较高的海水进行的, 并未对不同 pH 值对不同类型水体酸性磷萃取稀土效果的影响进行系统讨论和研究, 只给出了萃取海水效果最好的 pH 值 1.5。后来, 国内外学者在研究有机磷分离稀土时发现溶液的酸度对萃取效率有着很大的影响, 因此 pH 被

认为是影响有机磷萃取稀土的最重要因素之一<sup>[5~13]</sup>。由于萃取率低时可以引起稀土元素的人为分馏, 从而会影响到稀土元素的示踪意义。针对这种情况, Aggarwal 和 Shabani<sup>[10]</sup> 又对低离子强度水体中 pH 值对酸性磷萃取稀土的效果进行了简单讨论, 并给出了 pH 值为 1.1 的最佳萃取效果值。然而, 我们在对不同陆地水体 (河水、湖水、地下水等) 的研究时发现, 按照文献给定的 pH 值对稀土萃取过程中, 其萃取效率差异很大, 为此本文在原有工作基础上, 对于有机磷在较宽的 pH 值条件下的萃取特性进行系统研究, 并讨论其影响因素, 旨在探求有机磷萃取表生水体中溶解态稀土所需最佳 pH 值的同时推动有机磷萃取稀土方法学的发展。

## 1 基本原理与试验部分

### 1.1 基本原理

本实验中酸性磷萃取剂是 65% HDEHP 和

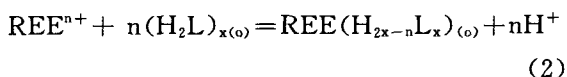
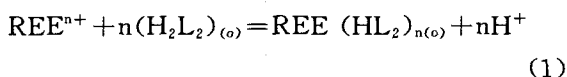
收稿日期: 2005-12-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40573005); 中国科学院创新项目 (KZCX3-SW-140)

作者简介: 朱兆洲 (1978-), 男, 安徽寿县人, 博士研究生, 主要从事微量元素的环境地球化学研究。

\* 通讯联系人

35% H<sub>2</sub>MEHP, 属于有机弱酸, 用 HL 和 H<sub>2</sub>L 表示。这类萃取剂萃取稀土的机理是稀土离子与萃取剂分子中的 H<sup>+</sup> 进行阳离子交换, 萃取剂与稀土离子形成疏水性螯合物被有机溶剂萃取。有机磷萃取稀土的反应可以分别用下列通式来表示<sup>[12]</sup>:



注脚(O)表示有机相, 水相的化合物则不加注脚。萃取的平衡常数 K 分别为

$$K_1 = \frac{[\text{REE}(\text{HL}_2)_n]_{(o)} [\text{H}^+]^n}{[\text{REE}^{n+}] [\text{H}_2\text{L}_2]_{(o)}^n} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[\text{REE}(\text{H}_{2x-n}\text{L}_x)]_{(o)} [\text{H}^+]^n}{[\text{REE}^{n+}] [\text{H}_2\text{L}]_{x(o)}^n} \quad (4)$$

如果稀土离子和有机试剂不生成中间的络合物, 并且不发生水解反应, 那么稀土在两相中的分配比 D 分别等于:

$$D_1 = \frac{[\text{REE}(\text{HL}_2)_n]_{(o)}}{[\text{REE}^{n+}]} \quad (5)$$

$$D_2 = \frac{[\text{REE}(\text{H}_{2x-n}\text{L}_x)]_{(o)}}{[\text{REE}^{n+}]} \quad (6)$$

将(3)、(4)分别代入(5)、(6)两式得:

$$D_1 = K_1 [\text{H}_2\text{L}_2]_{(o)}^n / [\text{H}^+]^n \quad (7)$$

$$D_2 = K_2 [\text{H}_2\text{L}]_{x(o)}^n / [\text{H}^+]^n \quad (8)$$

将(7)、(8)两边取对数

$$\log D_1 = \log K_1 + n \log [\text{H}_2\text{L}_2] + n \text{pH} \quad (9)$$

$$\log D_2 = \log K_2 + n \log [\text{H}_2\text{L}]_{x(o)} + n \text{pH} \quad (10)$$

从(9)、(10)两式可以看出影响萃取效率的主要因素为: pH 值、游离的萃取剂浓度及萃取平衡常数 K。前人已经对需要萃取剂的最佳浓度进行了较详细的研究, 因此 pH 成为亟需研究的影响萃取效率的最主要因素。

## 1.2 样品采集与分析方法

2004 年 8 月分别采集了贵阳附近红枫湖坝前湖水、南明河花溪平桥河水以及中国科学院地球化学研究所所内地下水各 10kg。装水的水袋(高密度聚丙烯样品瓶)采样前用 6mol/L 优级纯硝酸浸泡一周, 并用 18.2MΩ 的 Millipore 超纯水清洗干净备用。所有样品现场用 0.22μm 滤膜过滤, 运回实验室后平均分为 10 份, pH 值分别调至 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 立即分析。

用萃取—反萃法将稀土元素从 1L 水中分离出来, 蒸干并配制成 2% 左右的超纯硝酸溶液后直接用等离子质谱仪分析。萃取剂是 0.25mol/L 的 65% HDEHP 和 35% H<sub>2</sub>MEHP 的庚烷溶液。铟作为整个分离流程的内标一开始就被加入分液漏斗中。为了控制等离子质谱仪分析时的信号漂移, 将 Rh 加入到样品溶液中作为第二个内标。用于等离子质谱分析的各元素的同位素是 <sup>89</sup>Y, <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>146</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>151</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>167</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>173</sup>Yb, 和 <sup>175</sup>Lu。空白、标准与样品同时进行测试, 仪器分析结果与标准给定值的相对标准偏差小于 5%。

## 2 结果与讨论

Shabani 等在用示踪海水(实验室配制的模拟海水)试验时证明了用 0.25mol/L 的 65% HDEHP 和 35% H<sub>2</sub>MEHP 萃取 Y 和 REE, 所有元素回收率都在 98% 以上。但实际的萃取体系中回收率采用的是加标回收率, 无法对每个元素进行精确跟踪。图 1 给出了不同 pH 值下湖水、河水、地下水的稀土配分模式图及表生水体中不同稀土元素的标准偏差图。从图 1a~1c 中可以看出(图例中数字为 pH 值), 在不同 pH 条件下, 稀土元素的页岩标准化配分模式和回收率有较大的差异。也就是说, 有机磷的萃取效率不够高时, 稀土元素在萃取的过程中行为可能会发生分异, 从而导致无法正确的分析稀土元素在表生水体中的地球化学行为。将水样稀土元素的浓度值页岩标准化后发现, 镧系元素的离散程度随着原子序数的增大而增大(Gd 和 Yb 除外), 重稀土在萃取过程中受 pH 影响大于轻稀土(见图 1d)。高效的萃取溶解态稀土在研究水体中的稀土元素地球化学行为时显得至关重要。

图 2 中绘出了不同 pH 值下酸性磷萃取表生水体中稀土元素的回收率结果。从图 2 中可以看出, 红枫湖的湖水在 pH 值 1.8~3.7 范围内回收率基本都在 90% 以上, 其最高回收率在 pH 2.5 时为 93.64%。南明河的样品在 pH 值在 2.1~3.5 范围内萃取率在 90% 以上, 其中 pH 在 3.0 时回收率最高为 95.52%。地化所的地下水样品仅在 pH 值 1.3~1.5 的范围内回收率在 90% 以上, 但 pH 值 1.4 时高达 97.61%。地下水的这一结果和 Shabani 等对较高离子强度水的萃取试验结果非常一致。

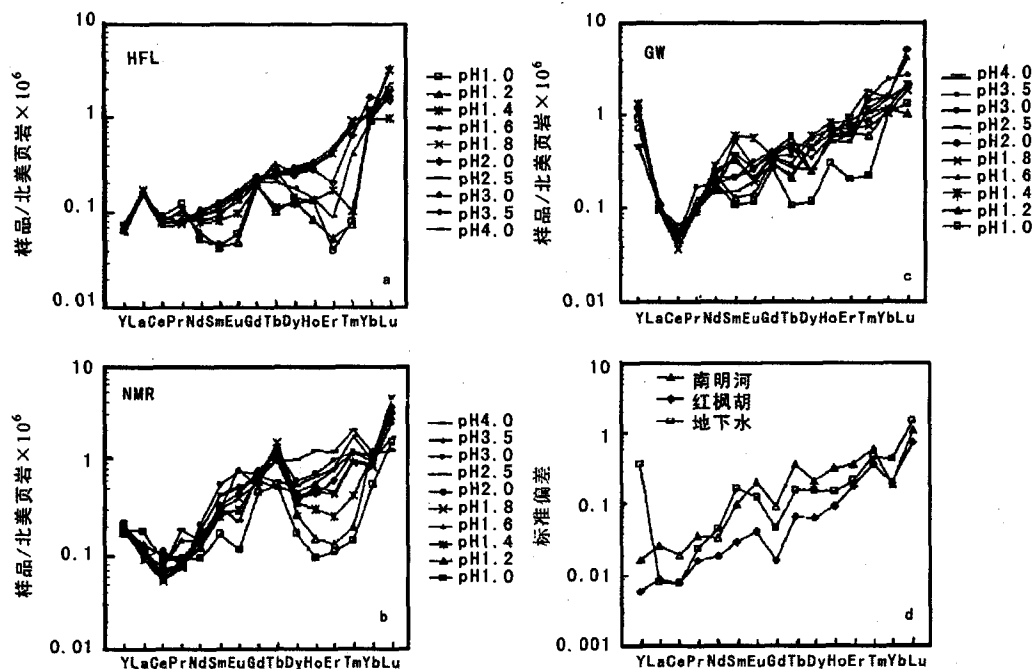


图 1 不同 pH 值下红枫湖湖水(a)、南明河河水(b)、地化所地下水(c)的稀土元素页岩标准化配分模式图及表生水体中不同稀土元素的标准偏差图(d)

Fig. 1 REE patterns normalized to North American Shale Composite for Hongfenghu Lake(a), Nanming River(b), GYIG groundwater(c) under different pH and standard deviation of different rare earth elements in surface waters(d)

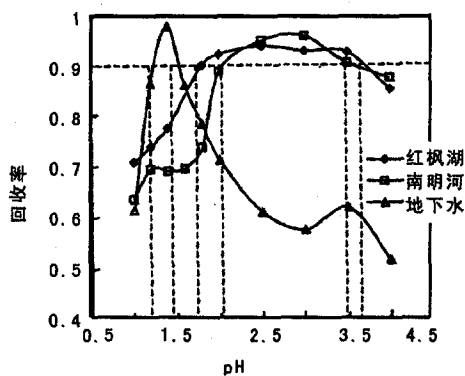


图 2 回收率与 pH 关系图  
Fig. 2 Recovery versus pH

表生水体中稀土元素并不是仅仅以自由离子 ( $\text{Ln}^{3+}$ ) 形式存在, 它通常会与水相中阴离子发生作用, 以  $\text{LnCO}_3^+$ 、 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{Ln}-\text{DOC}$ 、 $\text{LnSO}_4^+$ 、 $\text{Ln}^{3+}$  等主要形式存在<sup>[14,15]</sup>。有些表生水体中存在大量细微的有机胶体, 这些胶体表面含有大量的不饱和基团(如  $\text{COO}^-$ 、 $\text{OH}^-$  等), 对 REE 产生吸附(尤

指化学吸附), 形成非常稳定的络合物。因此在分配系数公式中水相金属平衡浓度包括所有可能存在形式的浓度, 如游离金属离子、有机络合物、无机络合物、以及水相中细微胶体吸附的稀土元素。因此, 有机磷萃取稀土的过程实际上包括两部分竞争反应: 第一个部分是有机磷配体与溶解态的  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{DOM}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等离子络合作用的竞争过程。第二个部分是有机磷与胶体吸附作用的竞争过程。这些竞争反应实际上是影响萃取结果的最重要的干扰反应<sup>[12,13]</sup>。

液-液萃取是某种物质从一个液相转移到互不相溶的另一个液相的过程, 是在两相三元体系中进行的。按照 Gibbs 相律, 在恒温恒压下, 这类体系只有一个自由度。也就是说稀土元素在这两相中具有固定的分配比。由于地表水的化学类型和离子组成差异很大, 因此它们实际上属于不同的萃取体系。

从实验的结果来看, 地下水在 pH1.3~1.5 很小的范围内才有 90% 以上的回收率, 而河水和湖水分别在 2.1~3.5 和 1.8~3.7 的较宽范围内有 90% 以上的回收率。地下水通常和岩石的接触最“完

全”,通常有较高的离子含量,样品中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和总碱度分别为 148.9mg/L 和 4.2meq/L,它们与稀土元素的络合作用较强。同时,地下水长期处于无光和缺少游离氧的条件下生物的作用意义不大,DOC 和有机胶体含量较少(见表 1),DOM 的络合作用和有机胶体的吸附作用相对较小。在 pH 从 4 降至 1.5 的过程中, $\text{LnCO}_3^+$ 、 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{Ln}-\text{DOC}$  以及有机胶体吸附等形态的稀土可以被  $\text{H}^+$  有效的交换出来,但  $\text{SO}_4^{2-}$  与稀土仍有强的络合作用,它与有机磷的竞争作用还很明显,稀土的回收率还无法令人满意。随着 pH 的继续降低,更多的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}^+$  结合生成  $\text{HSO}_4^-$ ,这是一种弱配体,它与有机磷的竞争作用很小, $\text{SO}_4^{2-}$  的影响就逐渐忽略。但从(9)、(10)两式可以看出 pH 值降低,稀土在两相中的分配系数 D 也会降低。在上述两种因素的共同作用下,pH 仅在 1.3~1.5 时回收率较高。

表 1 样品的主要元素含量/(mg/L)  
Table 1 Major element contents of samples

|     | pH  | DOC | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 总碱度 |
|-----|-----|-----|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----|
| GW  | 7.8 | 1.1 | 3.7            | 17.7            | 85.2             | 33.9             | 8.8                          | 29.6            | 148.9                         | 4.2 |
| NMR | 8.4 | 1.8 | 1.8            | 2.8             | 56.3             | 14.4             | 2.8                          | 4.3             | 74.8                          | 2.8 |
| HFL | 8.9 | 3.0 | 2.3            | 2.4             | 46.1             | 11.2             | 1.2                          | 8.4             | 63.2                          | 2.1 |

注:GW 代表地化所地下水样品,NMR 代表南明河样品,HFL 代表红枫湖样品,碱度单位:meq/L

湖泊具有滞缓的水交换条件,水在湖泊中停留的时间较长,它的离子含量一般不高,样品湖水中  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量和总碱度仅为地下水的 0.4 和 0.5 倍。但湖水通常初级生产力旺盛,营养元素和 DOM 含量相对较高,有机胶体较多。在这种环境下,稀土主要以  $\text{LnCO}_3^+$ 、 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{Ln}-\text{DOM}$  和胶体吸附态的形式存在。湖水中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量较低,对有机磷的竞争影响较小。当 pH 值降至 3.7 左右时,上述形态的稀土大部分都被  $\text{H}^+$  置换出来被有机磷有效的萃取。随着 pH 值继续降低, $\text{Ln}-\text{DOM}$  络合和有机胶体吸附部分的稀土更多更彻底的被  $\text{H}^+$  提取出来而供有机磷萃取,并弥补有机磷的萃取能力降低的影响,萃取回收率在这一范围内达到平衡。当 pH 降至 1.8 以下时,分配系数减小,溶液中没有更多的  $\text{Ln}^{3+}$  供给有机磷萃取,它的萃取效率急剧降低。

河流是水圈中最活跃的部分,受岩石/土壤的风化侵蚀和人为活动的影响,其水化学组成具有多样

性和异变性。南明河河水与湖水相比具有较高的碱度和较低的 DOC 含量, $\text{SO}_4^{2-}$  含量与湖水相近。稀土在河水中主要以碳酸根的络合形式存在,DOM 络合和有机胶体吸附的部分次之, $\text{SO}_4^{2-}$  络合的稀土所占比例很小。当 pH 小于 5.0 时,溶液中碳酸根络合的稀土几乎全部被转换为自由态的离子,相应的碳酸根浓度减小,这样就降低了碳酸根对稀土离子的竞争,提高了金属与有机磷之间的络合能力。因此,pH 在 4.0 时就有 87.12% 的较高回收率;pH 在 3.5 时,回收率达到 90.00%。当 pH 降低于 2.1 时,水相中络合和吸附作用所置换出来的稀土的量已不足以弥补分配系数降低带来的影响,此时回收率随着 pH 降低而迅速降低。

### 3 结论

本实验选取了重碳酸盐类的表生水作为研究对象,其萃取机理同样适用硫酸盐和氯化物型( $\text{Ln}-\text{Cl}$  的络合常数很小,淡水中可以完全忽略不计它的影响)水体。从表生水体的萃取效率和水化学特征可以看出, $\text{SO}_4^{2-}$ 、DOC、 $\text{CO}_3^{2-}$  等无机配体的络合作用和有机胶体的吸附作用是影响萃取效率的主要因素。当  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量较高时,在较低 pH 条件下有较高的回收率;DOC 含量较高时,在 pH 较宽范围内都能得到较高的回收率;当  $\text{CO}_3^{2-}$  络合的稀土起主要作用时,有机磷在相对较高的 pH 环境中就可得到较高回收率。由于实际环境体系中,各种化学参数均不相同,因此,针对不同的表生水需要调到特定的 pH 值才能得到最好的萃取效果。

### 参考文献:

- [1] Elderfield H R, Greaves M J. The rare earth elements in seawater [J]. Nature, 1982, 296: 214-219.
- [2] Elderfield H R, Upstill - Goddard, Sholkovitz E R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54: 971-991.
- [3] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare earth elements in river waters [J]. Earth Planett Sci Lett, 1988, 89: 35-47.
- [4] 尹明,李冰. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1997. 186-195.
- [5] 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.
- [6] Shabani M B, Akagi T, Masada A. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C<sub>18</sub> cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1992, 64: 737-743.
- [7] Kostikova G V, Danilov N A, Krylov Yu S, et al. Extraction of scandium from various media with tri-isoamyl phosphate: 1. extraction of Sc and impurity metals from aqueous nitric acid solutions [J]. *Radiokhimiya*, 2005, 47(2): 162-166.
- [8] Shmidt O V, Zilberman B Ya, Fedorov Yu S, et al. Effect of TBP on extraction of REE and TPE with 4d element salts of dibutylphosphoric acid [J]. *Radiokhimiya*, 2003, 45(6): 532-536.
- [9] 张海政, 阎欣, 王秀丽. 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): 201-206.
- [10] 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 ICP-MS[J]. *Anal Chem*, 1996, 68, 4418-4423.
- [11] 江祖成, 蔡汝秀, 张华山. 稀土元素分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [12] 毛家骏, 祝大昌, 钱君贤, 等. 无机痕量分析中的分离和预浓集方法[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1985. 83-157.
- [13] 刘丛强, 吴家红, 于文辉. 氢氧化铁胶体/水界面作用与地表水中稀土元素的分异-pH 控制机理的实验研究[J]. *中国科学(D 辑)*, 2001, 31(10): 873-880.
- [14] Johannesson K H, Tang J, Daniels J M, et al. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA [J]. *Chem Geol*, 2004, 209: 271-294.
- [15] Luo Y-R, Byren R H. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 691-699.

### Effect of pH in Extraction of Rare Earth Elements from Surface Waters by the Mixture of HDEHP and H<sub>2</sub>MEHP during ICP-MS Measurement

ZHU Zhao-zhou<sup>1,2</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>, WANG Zhong-liang<sup>1</sup>, GAO Bo<sup>1,3</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. School of Resource, Environment & Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** The method for the analysis of dissolved rare earth elements (REEs) by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in surface waters after preconcentration with solvent extraction and back-extraction has been used widely. Extraction efficiency of REEs from surface waters by the mixture of 65% HDEHP and 35% H<sub>2</sub>MEHP was studied under different pH condition. The result shows that the recoveries of REEs are very different for different surface waters (lakes, rivers, and groundwater) in the range of pH from 1 to 4, with the main values 60% ~ 90%. The highest recovery of lake water is 93.64% at pH about 1.6; the highest recovery of river water is 95.52% at pH about 3.0; the highest recovery of groundwater is 97.61% at pH about 1.4. It is concluded that different pH are needed when extraction REEs from different surface waters for getting best recovery.

**Key words:** pH; surface waters; rare earth elements; extraction; HDEHP and H<sub>2</sub>MEHP