

# 固相萃取-电感耦合等离子体质谱法测定地表高盐水体中的痕量稀土元素

朱兆洲<sup>1\*</sup>, 杨鑫鑫<sup>1</sup>, 李军<sup>1</sup>, 何会军<sup>2</sup>, 张紫静<sup>1</sup>, 闫文蕊<sup>1</sup>

1. 天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室, 天津 300387

2. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100

**摘要** 基于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)建立测定地表高盐水体中痕量稀土元素的分析方法, 提出UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>去除地表水体中有机物的新策略。地表水体中的溶解态稀土浓度极低, 质量浓度在ng·L<sup>-1</sup>数量级, 分析测试非常困难。当水体中总溶解性固体超过1g·L<sup>-1</sup>时, 样品直接测试会造成严重的质谱干扰, 同时可能会导致雾化器、截取锥和样品锥阻塞。因此, 测试高盐水体中的稀土元素需要先去除水体中的盐类。为提高测试的准确度, 样品测试前通常需要对水体进行预富集以增加待测物质量浓度。但是, 内陆地表水体中有机物浓度较高, 在进行预富集的过程中有机物和稀土元素发生络合作用, 使得溶解态稀土在富集时发生分异, 对预富集工作也是一项挑战。首先在样品中加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 将样品放入紫外消解系统中氧化去除水体中的有机物, 消解后水体中有机碳的浓度可降低至0.5mg·L<sup>-1</sup>。然后采用NobiasPA1固相树脂对样品进行预富集, 步骤如下: 首先使用流速为2.2mL·min<sup>-1</sup>的硝酸, 超纯水和醋酸铵缓冲液依次分别清洗预富集系统, 去除预富集系统中可能残留的稀土元素; 然后用流速为2.0mL·min<sup>-1</sup>的醋酸铵缓冲液、样品和醋酸铵缓冲液依次分别通过固相萃取柱, 富集样品中的稀土元素并去除吸附在树脂柱上的盐类; 最后使用流速为0.7mL·min<sup>-1</sup>的HNO<sub>3</sub>溶液淋洗树脂柱并收集样品。ICP-MS测试样品时, 选择<sup>115</sup>In为内标校正基体效应。研究表明在pH 4.6±0.1的情况下, 各稀土元素的检出限和空白值分别在0.34~22.0和0.34~12.9ng·L<sup>-1</sup>之间; 稀土元素检出的相对标准偏差(n=5)<5%; 稀土标准溶液的加标回收率在97%~101%之间。将该方法用于渤海海水、海河河口水体和西藏雅根错水体, 加入Tm作为内标, 样品的加标回收率在98%~101%, 相对标准偏差(n=3)<5%。这说明该方法适用于地表高盐水体中溶解态稀土元素的定量分析。

**关键词** 螯合树脂; 电感耦合等离子体质谱; 有机物; 高盐水体; 稀土元素

**中图分类号:** O657.63 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1862-05

## 引言

稀土元素是由原子序数57~71(La-Lu)的镧系元素和39号元素(Y)组成。由于La系元素特殊的化学性质, 稀土元素在化学、材料、物理和地球科学中均有广泛的应用。在地球化学中, 稀土元素常常被用来示踪海洋、河流、湖泊和地下水中的物质来源和水粒相互作用<sup>[1-2]</sup>。地表环境中稀土元素的测试方法主要包括同位素稀释法, 中子活化法和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)。其中ICP-MS法因其测试线性范围广, 耗时短, 准确度高优点而受到广泛应用。

水体中常见的稀土元素富集方法包括有机萃取法, 共沉淀法和固相萃取法等<sup>[3]</sup>。有机萃取法操作繁琐, 消耗大量有机试剂, 易对环境造成二次污染。Fe共沉淀法耗时长, 空白值较高, ICP-MS测试时易对稀土元素产生干扰<sup>[4]</sup>。越来越多的固相萃取法被用来富集水体中的稀土元素, 但它们存在着富集过程中稀土元素易发生分异的缺点<sup>[5-6]</sup>。NobiasPA1树脂是一种新型螯合树脂, 因其回收率高, 耗时短的特点被用于海水中的重金属元素和Nd, Th, U的同位素分离研

try, ICP-MS)。其中ICP-MS法因其测试线性范围广, 耗时短, 准确度高优点而受到广泛应用。

收稿日期: 2021-05-26, 修订日期: 2021-07-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41673026)资助

作者简介: 朱兆洲, 1978年生, 天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室副研究员 e-mail: zhuzhaozhou@tjnu.edu.cn

\* 通讯作者

究<sup>[7-10]</sup>。内陆和靠近内陆的地表水体中含有浓度较高的有机物，它们的存在会造成稀土在富集过程中发生分异，并导致稀土在示踪水体物质来源和水相互作用时发生偏差<sup>[11]</sup>。针对这一问题，本工作首先对水体中有机物进行 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化去除，然后选用 NobiasPA1 螯合树脂对水体中的溶解态稀土进行预富集，并对富集、分离纯化和 ICP-MS 测定过程的参数进行优化选择。本研究建立的方法可以有效去除内陆水体中有机络合作用对稀土定量分析产生的影响，回收率显著提高，且流程空白低，结果令人满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Elan9000 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, 美国珀金埃尔默公司); ElementarVario 型总有机碳分析仪 (德国元素分析系统公司); 紫外消解系统, 配有 3 盏 8 W、波长 254 nm 紫外灯 (日本三洋电气株式会社); Eyela mp-2001 型蠕动泵 (日本东京理化器械株式会社)。

实验中使用的固相树脂是 NobiasPA1 螯合树脂柱 (日本日立), 该树脂有亚氨二乙酸 (iminodiacetic acid, IDA) 基团和乙二胺四乙酸 (ethylenediaminetriacetic acid, EDTriA) 基团, 可以与稀土离子形成 5 个配位键, 具有很好的亲和性。树脂柱的规格为 200 mg, 树脂粒径 100~200 μm, 吸附容量为 80 μmol。树脂使用前依次使用色谱级甲醇 (德国 Fisher Scientific), Milli-Q Element 超纯水 (美国 Millipore) 和 3 mol·L<sup>-1</sup> 的纯化硝酸淋洗去除树脂上可能残存的干扰元素。硝酸、盐酸、冰醋酸和氨水均为痕量金属级 (德国 Fisher Scientific), 使用前用亚沸蒸馏器 (Saville, DST-1000) 进行二次提纯。双氧水为超纯 G6 级, 质量分数为 30% (上海阿达玛斯试剂有限公司)。实验中使用的超纯硝酸 (3 和 1 mol·L<sup>-1</sup>)、盐酸 (6 mol·L<sup>-1</sup>) 和 0.05 mol·L<sup>-1</sup> (pH 4.60) NH<sub>4</sub>AC 缓冲溶液均使用 18.2 MΩ·cm 的 Milli-Q 超纯水配制。使用的标准溶液由钡和稀土混合标准 (美国 SPEX), 人造海水 (北京, 伟业计量) 和腐殖酸 (FA≥90%, 上海麦克林生化有限公司) 配制, 钡和稀土的质量浓度为 10 μg·L<sup>-1</sup>, 溶解有机碳 (Dissolved organic carbon, DOC) 的质量浓度为 20 mg·L<sup>-1</sup>。

### 1.2 有机物的氧化

实验中所有接触溶液的实验用品, 均提前使用盐酸、硝酸和超纯水进行清洗洁净, 烘干后备用。本实验中采用的水样包括配制的人造海水标准溶液、天津渤海海水、天津海河入海口水和西藏雅根错湖水。用石英瓶取 200 mL 水样, 加入 0.2 mL 3 mol·L<sup>-1</sup> 超纯硝酸和 40 μL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 放入紫外消解系统中消解 30 min 去除水体中的有机物。使用 Milli-Q 超纯水同时做流程空白实验。

### 1.3 样品富集和分离

稀土富集和分离实验在 100 级超净平台内完成。稀土预富集系统是一个封闭系统, 可以有效防止外部环境产生的污染 (图 1)。富集过程中用蠕动泵控制溶液流速。预富集实验步骤如下: (1) 清洗预富集系统, 目的是去除树脂柱和管路中可能残存的稀土元素, 使用 3 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> 纯化硝酸和

3 mL 3 mol·L<sup>-1</sup> 的纯化硝酸依次淋洗预富集装置。为防止残留的酸影响树脂的富集效率, 用 50 mL 超纯水清洗预富集系统。用 5 mL 0.05 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>AC 缓冲溶液调节萃取样品时树脂柱所需的 pH 值。硝酸, 超纯水和缓冲液通过萃取柱的速度均为 2.2 mL·min<sup>-1</sup>。(2) 富集样品。用 pH 4.6 的 NH<sub>4</sub>AC 缓冲液和氨水将样品调至所需 pH 值, 样品通过萃取柱后, 稀土元素即被富集在 NobiasPA1 树脂柱上。用 10 mL 0.05 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>AC 缓冲溶液清洗树脂中吸附的盐类。样品和缓冲液通过固相萃取柱的流速为 2.0 mL·min<sup>-1</sup>。(3) 收集样品。先后使用 1 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> 和 0.5 mL 3 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 以 0.7 mL·min<sup>-1</sup> 的速度通过固相萃取柱, 将 REEs 洗脱下来, 待测。当洗脱液达到 1.5 mL 时, 回收率可达 97% 以上。测试时, 每个样品加入 0.5 mL 20 μg·L<sup>-1</sup> In 作为内标校正 ICP-MS 测试过程中可能存在的基体效应。本实验中样品的稀土富集倍数为 100。

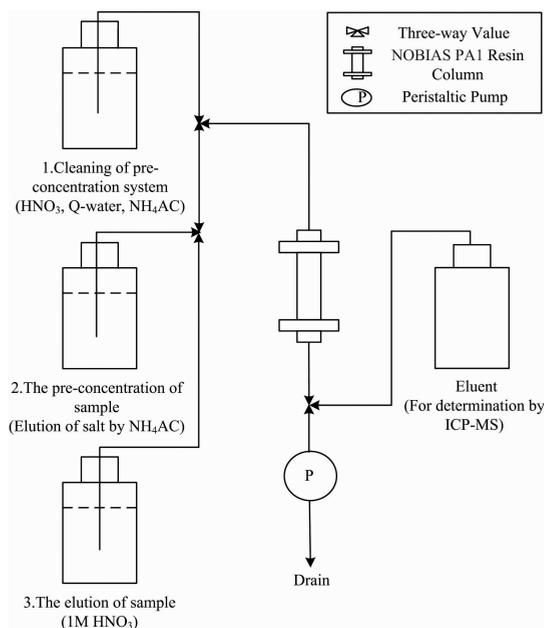


图 1 预富集系统图

Fig. 1 Diagram of the pre-concentration system

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱干扰分析

在测试样品前, 使用 10 μg·L<sup>-1</sup> 的调谐液 (Ba, Be, Ce, Co, In, Pb, Mg, Rh, U, 1% HNO<sub>3</sub>) 对 ICP-MS 的操作条件进行优化, 优化后的操控条件见表 1。每 10 个样品插入 1 个 10 μg·L<sup>-1</sup> 的标准溶液 (包括 Ba 和所有 REEs) 作为质量控制。在质量数 220 处, 背景值 < 0.5 cps。测试的稀土元素同位素为 <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>153</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>172</sup>Yb, <sup>175</sup>Lu。测试过程中主要受干扰的同位素如下: <sup>146</sup>Nd (Ba<sup>130</sup>O<sup>16</sup>), <sup>153</sup>Eu (Ba<sup>137</sup>O<sup>16</sup>), <sup>157</sup>Gd (La<sup>139</sup>O<sup>18</sup>, Ce<sup>140</sup>O<sup>17</sup>, Pr<sup>141</sup>O<sup>16</sup>), <sup>159</sup>Tb (Nd<sup>143</sup>O<sup>16</sup>, Pr<sup>141</sup>O<sup>18</sup>), <sup>163</sup>Dy (Nd<sup>145</sup>O<sup>18</sup>, Nd<sup>146</sup>O<sup>17</sup>, Sm<sup>147</sup>O<sup>16</sup>), <sup>165</sup>Ho (Sm<sup>149</sup>O<sup>16</sup>), <sup>166</sup>Er (Sm<sup>150</sup>O<sup>16</sup>, Nd<sup>150</sup>O<sup>16</sup>), <sup>169</sup>Tm (Eu<sup>153</sup>O<sup>16</sup>)。

通过分别测试浓度为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Ba, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Dy, Gd 和 Tb 单元素标准溶液, 监测潜在的聚离子可能产生的干扰。测试结果显示  $\text{BaO}/\text{Eu} < 1\%$ ,  $\text{BaO}/\text{Nd}$ ,  $\text{LREEO}^+/\text{HREE}$  和  $\text{TbO}/\text{Lu}$  比值均  $< 0.5\%$ , 仪器优化后聚离子和氧化物不会对稀土元素的测试产生显著干扰。

表 1 ICP-MS 操作条件(Elan 9000)  
Table 1 Operation conditions of an ICP-MS instrument (Elan 9000)

Parameters	Operating conditions
RF power	1 100 W
Plasma gas(Ar) flow	$13.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
Auxiliary Gas flow	$0.75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
Nebulizer Gas flow	$0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
Lens voltage	6 V
Scan mode	Peak Hopping
Sweeps/Reading	20
Reading/Replicates	1
Replicates	3
Dwell time	50 ms

本研究使用的人造海水标准溶液中  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的质量浓度分别为  $10.74$ ,  $0.79$ ,  $0.42$  和  $1.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。预富集过程中, 通过醋酸铵缓冲液的洗脱后, 最后收集的洗脱液 ( $n=5$ ) 中  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的质量浓度(平均值  $\pm$  相对标准偏差) 分别为  $(4.01 \pm 0.77)$ ,  $(0.38 \pm 0.08)$ ,  $(0.62 \pm 0.08)$  和  $(0.27 \pm 0.05) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的去除率分别为  $99.96\%$ ,  $99.95\%$ ,  $99.85\%$  和  $99.97\%$ , 样品中的总溶解性固体浓度达到 ICP-MS 的测试要求。标准溶液中 Ba 的加标浓度为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 水样经过 100 倍富集后, 最后洗脱液 ( $n=5$ ) 中 Ba 的质量浓度为  $(8.5 \pm 1.1) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 表明 Ba 在萃取过程中没有发生富集, 洗脱液中 Ba 的浓度不会对稀土元素的测试产生影响。

## 2.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化去除水体中的有机物

自然水体中 DOC 主要以腐殖酸的形式存在。腐殖酸对稀土有较强络合能力, 它们对稀土的络合能力从轻稀土到重稀土逐渐增强。当水体中的 DOC 质量浓度大于  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 稀土元素的主要存在形式为稀土腐殖酸络合物。在预富集的过程中腐殖酸和螯合树脂上的 IDA(亚氨基二乙酸)基团和 EDTriA(乙二胺三乙酸)基团形成竞争作用, 从而造成螯合树脂萃取稀土的效率下降, 并可能导致稀土元素发生分异, 因此地表水体中有机物的去除对于溶解态稀土的富集非常关键。UV 和 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是常见的去除水体中有机物的方法。在 UV 通量为  $13 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  时(照射时间 10 min), 未加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 情况下水体中 DOC 的去除率仅为  $25\%$ ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加标浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, DOC 的去除效率高达  $63\%$ 。在 UV 通量为  $26 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  时(照射时间 20 min), 未加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 情况下水体中 DOC 的去除率仅为  $39\%$ ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加标浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时 DOC 的去除效率高达  $85\%$ 。在 UV 通量为  $39 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  时(照射时间 30 min), 未加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 情况下水体中 DOC 的去除效率仅为  $50\%$ ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加标浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时 DOC 的去

除效率高达  $98\%$ , 人造海水标准溶液中 DOC 浓度降低至  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右, 与超纯水中有机碳的浓度相近。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是强氧化剂, 在紫外线催化作用下可以生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),  $\cdot\text{OH}$  的氧化还原电位高达  $3.06\text{V}$ , 可以破坏有机物中的 C—H 和 C—C 键, 从而加快有机物的降解。因此, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对有机物的去除效率比单独使用 UV 明显要高。稀土加标回收率的研究结果表明(图 2), 在 pH 4.66 时, 经过氧化的标准溶液中各稀土元素回收率 ( $n=3$ ) 在  $97\% \sim 101\%$  之间; 未氧化的标准溶液中各稀土元素回收率 ( $n=3$ ) 仅为  $65\% \sim 83\%$ 。经过氧化处理后, 稀土元素回收率提高  $17\% \sim 29\%$ 。在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , UV 通量  $39 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  情况下, 该方法可以有效消除水体中有机物对稀土预富集过程产生的络合作用影响。

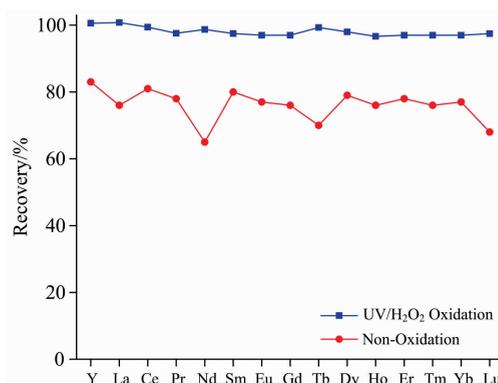


图 2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化对稀土回收率的影响

Fig. 2 Effect of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation on the recovery of REEs

## 2.3 pH 的影响

pH 是影响 NobiaPA1 树脂富集水体中溶解态稀土的重要因素<sup>[7]</sup>。为了获得最佳的 pH 富集条件, 本研究在 pH 2.0~10.0 的范围内对稀土进行控制实验(图 3)。研究结果表明: 当  $\text{pH} > 6$  时, 稀土元素的加标回收率低于  $90\%$ ; pH 为 5.51 时, 稀土在回收的过程中发生了明显的分异, Y 和 La-Dy 加标回收率在  $90\% \sim 97\%$  之间, Ho-Lu 的加标回收率低于  $85\%$ 。pH 为 5.01 时, 所有稀土元素的加标回收率在

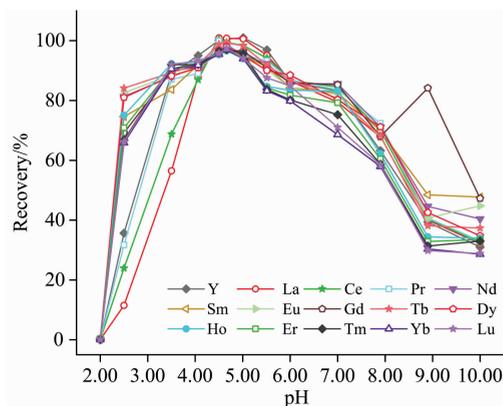


图 3 pH 2~10 条件下稀土元素回收率

Fig. 3 Recovery of REEs at the pH 2~10 range

94%~101%之间; pH 为 4.66 时, 所有稀土元素的加标回收率在 97%~101%之间; pH 为 4.50 时, 所有稀土元素加标回收率 95%~101%之间; 当 pH 为 4.06 时, La 和 Ce 的加标回收率低于 90%, 其他稀土元素的加标回收率在 90%以上; 当 pH<3.50 时, 所有稀土元素的加标回收率都降低至 90%以下, 其中 La 和 Ce 的加标回收率降低至 70%以下。因此, pH 4.60±0.10 可以作为富集样品的最优 pH 条件。

#### 2.4 空白、检出限、回收率和相对标准偏差

本研究的前处理方法容易建立, 操作简单, 包括清洗系统的时间在内, 单个样品可以在 120 min 完成。各稀土元素流程空白( $n=10$ )的质量浓度在 0.34~22.0 ng·L<sup>-1</sup>之间(表 2), 本研究实验过程中使用的缓冲液, 超纯水, 纯化 HNO<sub>3</sub>等试剂中 REEs 的质量浓度极低, 在富集地表水体溶解态稀土时不会产生明显贡献。通过对流程空白进行 10 次测试, 计算其 3 倍的标准偏差得到检出限(detection limit, DL)。不同的稀土元素检出限不同, 各元素的检出限在 0.34~12.9 ng·L<sup>-1</sup>之间。本方法的标准溶液中所有稀土元素的加标量为 10 μg·L<sup>-1</sup>, 测试结果显示稀土元素的加标回收率在 97%~101%之间; 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 1.98%~4.02%之间。

#### 2.5 自然水体样品的分析结果

本研究中采集的水样类型包括近岸海水、河口水和咸湖水, 分别采集于天津渤海湾、天津海河口和西藏雅根错。在地表水体样品富集过程中, 加入 1 mL 10 μg·L<sup>-1</sup>的 Tm 作为内标以控制样品中稀土的回收率, 样品的加标回收率 98%~101%之间, 3 次平行样品的相对标准偏差<5%。分析结果显

表 2 流程空白、检出限、回收率和相对标准偏差

Table 2 Procedural Blank, detection limit, recovery and relative standard deviation

Element	Blank/ (ng·L <sup>-1</sup> ) (n=10)	DL/ (ng·L <sup>-1</sup> ) (n=10)	Recovery /%	RSD/% (n=5)
Y	7.30	1.16	101	1.98
La	18.2	6.26	101	2.39
Ce	22.0	12.9	101	4.02
Pr	1.69	1.27	101	3.06
Nd	9.49	5.40	100	2.43
Sm	3.53	2.50	98	2.22
Eu	1.22	1.68	97	2.73
Gd	3.30	1.88	97	2.41
Tb	0.64	3.34	100	2.76
Dy	6.19	2.12	99	1.98
Ho	2.31	1.65	98	2.57
Er	2.49	3.49	97	3.62
Tm	0.34	0.34	97	2.19
Yb	2.75	3.27	97	2.06
Lu	2.63	1.58	98	2.63

示(表 3)近岸海水、河口水和咸湖水中稀土元素浓度(平均值±2 标准偏差,  $n=3$ )值在(0.18±0.02)~(47.69±9.24) ng·L<sup>-1</sup>之间, 稀土元素的浓度值很低且差异明显。不同类型的水体中稀土元素浓度主要受地质背景、人为活动和化学风化作用影响。

表 3 样品的测定结果

Table 3 Determination results of samples

Element	Costal water /(ng·L <sup>-1</sup> )	Estuary water /(ng·L <sup>-1</sup> )	Saline lake water /(ng·L <sup>-1</sup> )	Element	Costal water /(ng·L <sup>-1</sup> )	Estuary water /(ng·L <sup>-1</sup> )	Saline lake water /(ng·L <sup>-1</sup> )
Salinity	28.1‰	6.1‰	7.6‰	Eu	0.27±0.02	0.90±0.11	0.53±0.04
DOC	3.5 mg·L <sup>-1</sup>	16.5 mg·L <sup>-1</sup>	10.3 mg·L <sup>-1</sup>	Gd	2.37±0.22	4.78±0.42	1.93±0.15
Y	17.84±1.06	32.23±3.01	12.10±1.15	Tb	0.29±0.02	0.61±0.07	0.28±0.02
La	23.77±2.20	31.46±2.02	18.42±1.67	Dy	1.97±0.11	4.00±0.41	1.29±0.08
Ce	9.69±0.94	47.69±9.24	40.29±3.92	Ho	0.54±0.04	0.93±0.10	0.26±0.02
Pr	1.29±0.13	3.80±0.33	2.07±0.18	Er	2.68±0.19	3.31±0.39	2.59±0.23
Nd	16.51±1.34	25.68±2.50	22.40±1.90	Yb	2.31±0.15	4.70±0.65	2.50±0.21
Sm	1.13±0.09	3.49±0.29	1.99±0.17	Lu	0.44±0.03	1.14±0.13	0.64±0.05

### 3 结 论

由于有机物的干扰作用, 地表水体中的稀土元素在预富集过程中容易发生分异, 且回收率不太理想。本研究通过 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化法去除水体中的有机物, 有效解决了有机物

络合干扰的问题。全球内陆水体中 55%的水域是咸化水体, 受人为活动影响这些内陆水体和近陆地水体中均含有一定浓度的有机物, 因此本方法的应用范围广泛, 回收率高, 空白低, 重现性好, 利用此方法分析水体中的溶解态稀土元素浓度准确可靠。

### References

- [ 1 ] Inguaggiato C, Pappaterra S, Peiffer L, et al. Sci. Total Environ., 2020, 740: 140133.  
 [ 2 ] Louis P, Messaoudene A, Jrad H, et al. Sci. Total Environ., 2020, 742: 140619.

- [ 3 ] Fisher A, Kara D. *Anal. Chim. Acta*, 2016, 935: 1.
- [ 4 ] Hernandez G C, Cabezas A J, Diaz M F. *Talanta*, 2005, 68(1): 47.
- [ 5 ] Kumar S A, Pandey S P, Shenoy N S, et al. *Desalination*, 2011, 281: 49.
- [ 6 ] Katarina R K, Oshima M, Motomizu S. *Talanta*, 2009, 79(5): 1252.
- [ 7 ] Biller D V, Bruland K W. *Mar. Chem.*, 2012, 130-131: 12.
- [ 8 ] Perez-Tribouillier H, Noble T L, Townsend A T, et al. *Talanta*, 2019, 202: 600.
- [ 9 ] Persson P O, Andersson P S, Zhang J, et al. *Anal. Chem.*, 2011, 83(4): 1336.
- [10] Sohrin Y, Urushihara S, Nakatsuka S, et al. *Anal. Chem.*, 2008, 80: 6267.
- [11] Kim I, Kim S, Kim G. *Aquat. Geochem.*, 2010, 16(4): 611.

## Determination of Rare Earth Elements in High-Salt Water by ICP-MS After Pre-Concentration Using a Chelating Resin

ZHU Zhao-zhou<sup>1\*</sup>, YANG Xin-xin<sup>1</sup>, LI Jun<sup>1</sup>, HE Hui-jun<sup>2</sup>, ZHANG Zi-jing<sup>1</sup>, YAN Wen-rui<sup>1</sup>

1. Tianjin Key Laboratory of Water Resource and Water Environment, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China

2. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

**Abstract** Based on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), a novel method for the accurate determination of ultra-trace rare earth elements (REEs) in high-salt surface water was established. The interfering with organic matter in the surface water was eliminated by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The concentration of REEs in surface water is at the ng · L<sup>-1</sup> level, making the quantitative determination of dissolved REEs very difficult. The matrix effect of ICP-MS is serious when the total dissolved solid concentration is higher than 1 g · L<sup>-1</sup>. Moreover, nebulizer, sampler cone, and skimmer Cone may be blocked in the process of measuring. Therefore, it is necessary to remove salt from the water when the concentration of REEs in high-salt water is determined. REEs in water is needed to preconcentrate before measurement. However, the concentrations of organic matter are usually high in the surface water. The complexation of organic matter can lead to a fraction of REEs during pre-concentration. The preconcentration of dissolved REEs is also a challenge. In this work, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added to the sample before the preconcentration. The sample was subsequently irradiated with a digester, which destroyed the organic ligands of REEs. The dissolved organic carbon (DOC) concentration in water could be reduced to approximately 0.5 mg · L<sup>-1</sup>. The REEs in water were pre-concentrated through a Nobias PA1 chelating resin column. Proceed as follows: initially, the preconcentrated system was respectively rinsed with HNO<sub>3</sub>, pure water, and NH<sub>4</sub>AC solution in sequence at a flow rate of 2.2 mL · min<sup>-1</sup> to remove the possible residual REEs. Then, the column was respectively rinsed with NH<sub>4</sub>AC solution, sampler, and NH<sub>4</sub>AC solution in sequence at a flow rate of 2.0 mL · min<sup>-1</sup> to preconcentrate REEs and remove the loaded salts. Finally, the REEs were eluted with HNO<sub>3</sub> at a flow rate of 0.7 mL · min<sup>-1</sup> and analyzed by ICP-MS. A <sup>115</sup>In internal standard was used to correct instrument fluctuation and matrix effect. Results showed that the procedural blanks, detection limits, and relative standard deviations (RSD) of the REEs were 0.34~12.9 and 0.34~22.0 ng · L<sup>-1</sup>, and <5% (n=5), respectively, at a pH of 4.6±0.1. All REEs could be quantitative, and their recoveries were 97%~101%. The results from applying this method to coastal water, estuary water, and saline lake water showed that the recoveries of Tm internal standard were 98%~101%, and RSD of the samples (n=3) were <5%. It indicates that the method is suitable for analysing REEs in high-salt surface water.

**Keywords** Chelating resin; Inductively coupled plasma-mass spectrometry; Organic matter; High-salt water; Rare earth elements

(Received May 26, 2021; accepted Jul. 28, 2021)

\* Corresponding author