

河口水体中痕量稀土元素的共沉淀预富集 - 电感耦合等离子体质谱法测定研究

李云春¹, 弓振斌^{1,2}, 李俊¹, 温裕云¹, 汪霆¹

(1. 厦门大学 海洋学系, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 海洋环境科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 建立了氢氧化钡共沉淀预富集 - 电感耦合等离子体质谱法测定河口水体中痕量稀土元素的方法。实验结果表明, 在 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 In^{3+} 和 pH 9.5 的实验条件下, 在 1.0 L 水样中添加 5.0 ~ 200.0 ng 的混合稀土标准溶液, 均能定量回收, 回收率在 82.2% ~ 106.9% 之间。方法的分析流程空白为 0.04 (Tb) ~ 10.17 (La) $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限在 0.17 (Yb) ~ 1.46 (La) $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 精密度 (RSD, $n=3$) 小于 11.7%, 可满足河口淡水和海水样品中的痕量稀土元素定量分析的要求。

关键词: 河口水体; 稀土元素; 共沉淀预富集; 电感耦合等离子体质谱

中图分类号: O657.63; O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2005)01-0012-05

Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometric Determination of Rare Earth Elements in Estuarine Water with Co-precipitation Pre-concentration

LI Yun-chun¹, GONG Zhen-bin^{1,2}, LI Jun¹, WEN Yu-yun¹, WANG Ting¹

(1. Department of Oceanography, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Key Laboratory of Marine Environmental Science of the Ministry Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A method for the determination of rare earth elements (REEs) in estuarine water by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using $\text{In}(\text{OH})_3$ co-precipitation for pre-concentration has been developed. The optimized amount of In^{3+} for the precipitation of the analytes in 1.0 L water sample was 80 mg at pH 9.5. The recoveries were 88.9% ~ 106.9% by spiking 5 ~ 200 ng REEs standards into 1.0 L water sample. The blank values of the developed method ranged from 0.04 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ for Tb to 10.17 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ for La. The detection limits of the REEs ranged from 0.17 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (Yb) to 1.46 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (La) and the relative standard deviations were 1.2% ~ 11.7% ($n=3$). The developed method has been used for the determination of REEs in Yangze estuarine water samples.

Key words: Estuarine water; Rare earth elements; Co-precipitation; Inductively coupled plasma mass spectrometry

随着稀土元素 (REEs) 在工农业和畜牧业中的广泛应用, REEs 对环境和生物影响的研究越来越受到重视^[1,2]。稀土元素特殊的化学性质使其在海洋地球化学研究中的重要地位^[3]。但准确测定环境水体,尤其是基体化学组成复杂、多变的河口水体中痕量溶解态 REEs 是相当困难的。传统的 REEs 分析方法主要是中子活化法 (NAA) 和同位素稀释质谱法 (ID-MS)。NAA 只能测定 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Tm、Lu 8 个元素^[4,5]; ID-MS 是非常可靠的稀土测定技术,但在样品处理过程中需加入价格昂贵的同位素稀释剂,也不能用于一些单一同位素 REEs (如 Pr, Tb, Ho, Tm) 的测定^[4]。

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是 90 年代中期开始广泛应用的一种测定 REEs 的技术,其精度优于 NAA,可与 ID-MS 媲美,且操作简单、检出限好 (可达 $0.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级)^[6,7]。但由于河口水体中溶解态 REEs 浓度低,尤其是河口咸水样品,其化学组成变化较大,为消除钠、钾、钙、镁等高浓度、易电离元素对 ICP-MS 准确测定 REEs 时的影响,在进行测定前需对样品进行预分离富集。

共沉淀富集分离是海水中痕量金属离子测定常用的方法。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 常用作共沉淀剂,但 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体表面性质复杂、选择性差,共沉淀时吸附 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等杂质离子^[8-9],且 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体颗粒较细,不易

收稿日期: 2004-01-09; 修回日期: 2004-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40076023)

作者简介: 李云春 (1978-), 女, 四川隆昌人, 硕士研究生; 弓振斌, 联系人, Tel: 0592-2186572, E-mail: zbgong@xmu.edu.cn

过滤。In(OH)₃也可作共沉淀剂对海水中 Cr³⁺、Mn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺和 Pb²⁺进行分离富集^[10], In(OH)₃胶体颗粒比 Fe(OH)₃胶体颗粒粗,易于过滤。随着流动注射(FI)技术的发展,已有文献对 FI在线富集 ICP-MS 测定进行了研究^[11-13]。本工作的目的是建立 In(OH)₃共沉淀分离富集、ICP-MS 测定河口水体中痕量稀土元素的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器

Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(Agilent Technologies, USA), PHS-3C 精密酸度计(厦门分析仪器厂),复合 pH 电极(STANTON, CA90680, USA), AP-01 无油真空泵,过滤器,电热板等。

1.2 试剂和标准溶液

优级纯 HCl、HNO₃,且 HNO₃在超净实验室经亚沸蒸馏处理;分析纯 InCl₃·4 H₂O、NH₄Cl 和 NH₃·H₂O;超纯水;0.45 μm 醋酸纤维微孔滤膜。

用 0.42 mol·L⁻¹的 HNO₃ 配制含 In³⁺ 100 mg·mL⁻¹的 InCl₃ 储备液;用超纯水配制含 0.75 mol·L⁻¹ NH₄Cl 的 NH₃·H₂O-NH₄Cl 缓冲溶液(NH₃·H₂O 与 NH₄Cl 摩尔比为 10:1)。

混合稀土元素标准储备液为 10 mg·L⁻¹,内标元素 Rh 标准溶液质量浓度 380 μg·L⁻¹。使用时,用 0.42 mol·L⁻¹的 HNO₃ 逐级稀释到 REEs 质量浓度为 0.0、2.0、5.0、10.0 μg·L⁻¹的工作液,其中含内标 Rh 为 1.9 μg·L⁻¹。所有标准溶液均保存在高密度聚乙烯(HDPE)样品瓶内。

1.3 器皿的洗涤

所用器皿经过如下洗涤过程:先用洗涤剂去除污垢灰尘,用自来水清洗;然后在 20%的混合酸(V_{HNO₃}:V_{HCl}=1:1)中浸泡 24 h,再在 10%的混合酸(V_{HNO₃}:V_{HCl}=1:1)中浸泡 24 h,用去离子水清洗,最后用超纯水清洗 3~4 次。0.45 μm 的微孔滤膜先经 1 mol·L⁻¹的 HCl 浸泡 24 h,然后用超纯水浸泡,最后用超纯水冲洗 3~4 次后使用。

1.4 仪器主要工作参数

优化的 ICP-MS 工作条件为:射频功率 1.19 kW,等离子体气流量 15 L·min⁻¹,载气流量 1.16 L·min⁻¹,分辨率 0.7 u,采样锥直径 1.0 mm,截取锥直径 0.8 mm,检测器模拟高压 1.39 kV,检测器脉冲高压 0.85 kV;样品提升率 0.1 r/s,积分时间 0.1 s,测定次数 3。

1.5 分离富集流程

用量筒量取 1.0 L 经 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤后酸化保存的海水,加入 0.8 mL 含 In³⁺ 100 mg·mL⁻¹的 InCl₃ 溶液,然后用 NH₃·H₂O-NH₄Cl 缓冲溶液调节 pH 至 9.5,边加边搅拌,沉淀完全后,放置陈化约 0.5 h。再用经浸泡、清洗后的 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜抽滤,用 pH 9.5 的 NH₃·H₂O-NH₄Cl 缓冲溶液润洗量筒并过滤;用 pH 9.5 的缓冲溶液洗涤沉淀。最后用 0.42 mol·L⁻¹的 HNO₃ 把沉淀完全转移到 150 mL 的聚四氟乙烯烧杯中,在电热板上缓慢加热,直到沉淀完全溶解,冷却后将试液转移到 10 mL 容量瓶,加入 50 μL 380 μg·L⁻¹ Rh 作内标,用 0.42 mol·L⁻¹的 HNO₃ 定容后待测定。

2 结果与讨论

2.1 基体效应和质谱干扰

共沉淀分离富集法可以选择性地沉淀河口水体中的稀土元素和一些重金属离子,而与浓度较高的基体元素如钠、钾、镁、钙等分离开来;在质谱测定时对 Eu 干扰的 Ba 也可以在共沉淀分离时去除。选择不受同量异位干扰而丰度较高的同位素进行测定可以消除轻稀土元素对重稀土元素的干扰。表 1 列出了实验中用于稀土元素测定的同位素质量数。为了降低质谱背景干扰,选择与 H₂O 质谱背景相近的 HNO₃ 为溶剂,对质量数 84 以上的元素不存在显著的背景质谱干扰,而 HCl、H₂SO₄的背景质谱比较复杂^[10]。

2.2 共沉淀 pH 选择

pH 是 REEs 与基体元素进行共沉淀分离的关键。pH 影响 InCl₃ 水解成 In(OH)₃ 沉淀的效率。理论

计算表明,当溶液中 In^{3+} 质量浓度为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, InCl_3 开始水解成 $\text{In}(\text{OH})_3$ 沉淀的 pH 约为 3.9。在 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ InCl_3 条件下,实验比较了 pH 对海水稀土元素共沉淀的影响(1.0 L 海水中加入各元素均为 5.0 ng 的混合稀土标准溶液),实验结果表明, pH 在 8.5~10.0 时,大部分 REEs 的回收率在 82.0%~127.4% 之间。而在此 pH 范围, Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 等仍然以离子形式存在,过滤时这些离子能与共沉淀下来的稀土元素分离开。结果表明, pH < 8.5 时,共沉淀不完全,REEs 回收率低; pH > 10.0, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子也开始沉淀,导致共存基体元素对测量产生影响。实验中选择 9.5 为最佳 pH。

2.3 InCl_3 共沉淀剂的用量

共沉淀剂 InCl_3 溶液的加入量会直接影响到稀土元素共沉淀的效果。在 pH 为 9.5 的条件下,研究了不同 InCl_3 用量对海水中稀土元素回收率的影响(1.0 L 海水中加入各元素均为 20.0 ng 的混合稀土标准溶液),实验结果如表 1 所示。结果表明, In^{3+} 含量在 $50 \sim 125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时,稀土元素的回收率在 66.4%~111.2% 之间。如果 In^{3+} 含量太低,共沉淀不完全,回收率较低;如果 InCl_3 浓度太高,大量 In 基体的存在使待测稀土元素在 ICP 中的离子化受控于 In 基体,同时由于取样锥易堵塞造成离子传输效率下降,致使 REEs 的测量结果偏低、回收率下降。实验选择 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 In^{3+} 为最佳含量。

表 1 In^{3+} 含量对 REEs 回收率的影响
Table 1 Effects of In^{3+} content on the recoveries of REEs R/ %

| Isotope | Concentration of In^{3+} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | | | | | |
|-------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 25 | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 |
| ⁸⁹ Y | 21.1 | 95.3 | 82.7 | 88.8 | 82.2 | 72.0 |
| ¹³⁹ La | 72.9 | 80.1 | 96.6 | 103.0 | 89.0 | 74.5 |
| ¹⁴⁰ Ce | 32.9 | 80.1 | 82.5 | 78.2 | 66.4 | 65.0 |
| ¹⁴¹ Pr | 64.3 | 95.0 | 91.6 | 98.9 | 90.3 | 90.1 |
| ¹⁴⁶ Nd | 53.3 | 91.9 | 88.8 | 95.0 | 94.5 | 90.5 |
| ¹⁴⁷ Sm | 70.3 | 97.9 | 99.7 | 107.9 | 101.2 | 103.0 |
| ¹⁵¹ Eu | 62.4 | 95.9 | 96.8 | 106.6 | 101.9 | 106.3 |
| ¹⁵⁷ Gd | 66.6 | 100.2 | 94.7 | 105.1 | 101.6 | 95.5 |
| ¹⁵⁹ Tb | 70.9 | 100.9 | 99.2 | 107.2 | 99.2 | 99.8 |
| ¹⁶³ Dy | 64.2 | 101.4 | 102.1 | 108.5 | 96.6 | 99.0 |
| ¹⁶⁵ Hb | 71.7 | 103.7 | 100.9 | 111.1 | 101.3 | 103.6 |
| ¹⁶⁶ Er | 63.1 | 102.7 | 100.3 | 108.8 | 102.3 | 110.8 |
| ¹⁶⁹ Tm | 73.4 | 104.3 | 102.0 | 109.3 | 101.9 | 103.3 |
| ¹⁷⁴ Yb | 64.6 | 101.3 | 99.6 | 108.7 | 101.9 | 104.7 |
| ¹⁷⁵ Lu | 73.5 | 103.8 | 103.9 | 111.2 | 102.4 | 105.5 |

2.4 分析流程空白与方法的检出限

在优化实验条件下,即 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ In^{3+} 、pH 9.5 的共沉淀条件下,用超纯水作为样品,对分析流程空白进行了测定。表 2 列出了分析流程空白(Blank)浓度值。实验结果表明,方法的稀土元素空白在 $0.04(\text{Tb}) \sim 10.17(\text{La}) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,其中轻稀土元素 La、Ce 的空白值较高。分析流程空白浓度值比有些文献稍高^[14],可能是受实验室环境以及所用试剂、超纯水等的影响。

检出限(LOD)定义为空白溶液 10 倍标准偏差所对应的含量($n=10$)。用于检出限测定的标准溶液质量浓度为 $0.0、2.0、5.0、10.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。表 2 列出了本方法的检出限,在 $0.17(\text{Yb}) \sim 1.46(\text{La}) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。通过比较可知,本实验的检出限与大多数文献值^[4,9,15] 在同一水平。

表 2 分析流程空白与方法检出限

Table 2 Blank values and detection limits

| | | | / ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) | | |
|---------|-------|------|---------------------------------------|-------|------|
| Element | Blank | LOD | Element | Blank | LOD |
| Y | 1.39 | 0.67 | Tb | 0.04 | 0.19 |
| La | 10.17 | 1.46 | Dy | 0.16 | 0.35 |
| Ce | 7.24 | 0.93 | Hb | 0.12 | 0.29 |
| Pr | 1.02 | 0.19 | Er | 0.19 | 0.18 |
| Nd | 2.31 | 0.76 | Tm | 0.14 | 0.24 |
| Sm | 1.23 | 0.50 | Yb | 0.15 | 0.17 |
| Eu | 2.10 | 0.36 | Lu | 0.10 | 0.39 |
| Gd | 0.93 | 0.57 | | | |

2.5 方法的准确度

受实验条件限制, 无法用标准海水样品来检验所建立方法的准确度, 实验中对实际海水样品进行标准加入回收实验, 以考察方法的准确度。在 7 个 1.0 L 海水样品中分别加入各稀土元素为 0.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0 ng, 在优化的实验条件下, 对添加标准的海水样品进行分离、富集、测定。表 3 是标准加入回收曲线 (y 是相对强度, x 是加入 REEs 质量浓度 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 以及添加标准的海水样品回收率测定结果。

表 3 海水样品中稀土元素标准加入回收曲线及回收率实验结果
Table 3 Calibration curves of REEs in seawater samples using standard addition method and recovery tests

| Element | Equation | Coefficient r | Concentration in seawater / $(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$ | Added / $(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$ | Measured / $(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$ | Recovery R/ % |
|---------|------------------------|-----------------|--|--|---|------------------|
| Y | $y = 0.3172x + 4.716$ | 0.9878 | 75.76 | 50.0 | 120.19 | 88.9 |
| La | $y = 0.2894x + 8.8318$ | 0.8594 | 42.11 | 50.0 | 93.38 | 102.5 |
| Ce | $y = 0.2254x + 11.234$ | 0.8727 | 20.23 | 50.0 | 73.66 | 106.9 |
| Pr | $y = 0.3759x + 1.375$ | 0.9993 | 4.06 | 50.0 | 50.96 | 93.8 |
| Nd | $y = 0.0590x + 0.9333$ | 0.9883 | 15.83 | 50.0 | 62.84 | 94.0 |
| Sm | $y = 0.0554x + 0.1681$ | 0.9995 | 3.58 | 50.0 | 53.64 | 100.1 |
| Eu | $y = 0.1840x + 0.1623$ | 0.9993 | 3.25 | 50.0 | 51.09 | 95.7 |
| Gd | $y = 0.0600x + 0.1797$ | 0.9989 | 5.13 | 50.0 | 53.79 | 97.3 |
| Tb | $y = 0.3975x + 0.1841$ | 0.9996 | 1.19 | 50.0 | 50.05 | 97.7 |
| Dy | $y = 0.0958x + 0.2496$ | 0.9994 | 6.81 | 50.0 | 56.02 | 98.4 |
| Hb | $y = 0.4037x + 0.2121$ | 0.9997 | 2.02 | 50.0 | 51.83 | 99.6 |
| Er | $y = 0.1334x + 0.2112$ | 0.9993 | 6.54 | 50.0 | 59.60 | 106.1 |
| Tm | $y = 0.4114x + 0.1091$ | 0.9993 | 1.08 | 50.0 | 51.13 | 100.1 |
| Yb | $y = 0.1297x + 0.1771$ | 0.9995 | 6.23 | 50.0 | 56.08 | 99.7 |
| Lu | $y = 0.4120x + 0.1041$ | 0.9995 | 1.18 | 50.0 | 52.28 | 102.2 |

表 3 的结果表明, 海水样品在所加标准质量浓度范围 ($0.0 \sim 200.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 内, 加入的标准均呈线性回收 (除 La 和 Ce 线性回归较差), 即当稀土元素加入量在该范围变化时, 稀土元素均能以稳定的回收率回收 (回收率在 88.9% ~ 106.9% 之间)。

2.6 方法的精密度

对取自厦门近岸 (厦门大学海洋楼附近) 表层海水样品进行 3 次平行测定。表 4 列出了海水样品测定结果、平均值和相对标准偏差 (RSD)。结果表明, 实际海水样品 3 次测量的相对标准偏差小于 11.7%, 可以满足河口水体中痕量稀土元素地球化学研究的需要。

表 4 海水样品测量结果
Table 4 Determination results of REEs in seawater samples

| Element | Concentration / $(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$ | | | Average | RSD s/ % |
|---------|---|-------|-------|---------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | | |
| Y | 64.02 | 62.89 | 62.56 | 63.16 | 1.2 |
| La | 37.90 | 29.98 | 35.00 | 34.29 | 11.7 |
| Ce | 56.35 | 52.87 | 64.07 | 57.76 | 9.9 |
| Pr | 6.58 | 6.23 | 7.39 | 6.73 | 8.8 |
| Nd | 18.14 | 15.31 | 18.10 | 17.18 | 9.4 |
| Sm | 4.55 | 5.00 | 3.98 | 4.51 | 11.3 |
| Eu | 3.60 | 3.80 | 3.60 | 3.67 | 3.2 |
| Gd | 5.30 | 5.28 | 5.44 | 5.34 | 1.6 |
| Tb | 1.50 | 1.59 | 1.52 | 1.54 | 3.1 |
| Dy | 5.60 | 5.50 | 5.40 | 5.50 | 1.8 |
| Hb | 2.08 | 2.10 | 1.90 | 2.03 | 5.4 |
| Er | 6.40 | 5.40 | 5.50 | 5.77 | 9.6 |
| Tm | 1.36 | 1.50 | 1.28 | 1.38 | 8.1 |
| Yb | 5.88 | 5.48 | 5.39 | 5.58 | 4.7 |
| Lu | 1.36 | 1.49 | 1.37 | 1.41 | 4.9 |

2.7 实际样品测定

用建立的方法对取自长江口的实际样品进行测定, 如表 5 所示。表中列出水样的盐度在 0.012 至 $2.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间变化。

表 5 长江口表层水体样品分析结果

| Element | DM | S011 | H15 | C605 | H19 | S010 | Z001 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Y | 35.88 | 27.73 | 42.06 | 43.52 | 35.16 | 43.53 | 46.86 |
| La | 54.89 | 5.87 | 19.19 | 14.94 | 30.14 | 19.30 | 15.03 |
| Ce | 73.10 | 10.14 | 37.03 | 23.76 | 24.31 | 16.40 | 14.92 |
| Pr | 9.47 | 2.55 | 5.61 | 3.63 | 3.78 | 2.81 | 3.29 |
| Nd | 38.02 | 9.83 | 21.59 | 14.72 | 16.92 | 11.02 | 13.00 |
| Sm | 8.25 | 2.75 | 5.15 | 3.90 | 3.81 | 3.15 | 3.57 |
| Eu | 2.62 | 0.85 | 1.23 | 1.33 | 1.42 | 0.82 | 0.64 |
| Gd | 9.11 | 3.60 | 5.84 | 4.77 | 5.12 | 3.76 | 4.57 |
| Tb | 1.53 | 1.31 | 1.35 | 1.18 | 0.34 | 0.98 | 1.31 |
| Dy | 6.70 | 3.30 | 5.98 | 5.01 | 5.35 | 4.52 | 5.46 |
| Hb | 1.21 | 0.76 | 1.26 | 1.21 | 1.12 | 1.09 | 1.28 |
| Er | 3.44 | 2.27 | 3.68 | 3.58 | 3.81 | 3.43 | 4.82 |
| Tm | 0.49 | 0.41 | 0.60 | 0.60 | 0.43 | 0.58 | 0.62 |
| Yb | 2.64 | 1.88 | 2.87 | 3.01 | 3.00 | 2.73 | 3.55 |
| Lu | 0.42 | 0.39 | 0.60 | 0.60 | 0.40 | 0.58 | 0.71 |

3 结 论

实验中建立了三氯化铟共沉淀分离富集 ICP-MS 测定河口水体中稀土元素的方法。方法具有操作简单、准确、试剂用量少、本底低的优点。可用于河口淡咸水混合过程中痕量稀土元素地球化学研究。

参考文献:

- [1] PANG X, LID C, PENG A. Application rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2002, 9(2): 143 - 148.
- [2] 倪嘉缙. 稀土生物无机化学[M]. 北京: 科学出版社, 1995. 13 - 55.
- [3] BENDER M L. Trace elements and ocean chemistry[J]. Nature, 1982, 296(18): 203 - 204.
- [4] SHABANI M B, AKAGI T, SHIMIZU H. 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.
- [5] FIGUEIREDO A M G, MORAES N M P, SHIHOMATSU H M. A comparison of INAA and high performance liquid chromatography for the determination of rare earth elements in geological materials[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2000, 244(3): 615 - 618.
- [6] 张楠, 刘湘生, 蔡绍勤. ICP-MS 测定高纯氧化镧中痕量稀土杂质和非稀土杂质研究[J]. 分析测试学报, 1997, 16(3): 69 - 72.
- [7] 章新泉, 童迎东, 刘晶磊. 电感耦合等离子质谱法测定高纯氧化铈中 14 种稀土杂质[J]. 分析测试学报, 1998, 17(4): 68 - 70.
- [8] SHABANI M B, AKAGI T, MASUDA 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 C₁₈ cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Anal Chem, 1992, 64: 737 - 743.
- [9] ZHANG T H, SHAN X Q, LIU R X. 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.
- [10] HIRAIDE M, ITO T, BABA M. Multielement preconcentration of trace heavy metals in water by coprecipitation and flotation with indium hydroxide for inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry[J]. Anal Chem, 1980, 52: 804 - 807.
- [11] WEN B, SHAN X Q, XU S G. Preconcentration of ultratrace rare earth elements in seawater with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylonitrile hollow fiber membrane for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analyst, 1999, 124: 621 - 626.
- [12] WILLIE S N, STURGEON R E. Determination of transition and rare earth elements in seawater by flow injection inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry[J]. Spectrochim Acta, 2001, 56B: 1707 - 1716.
- [13] KUMAGAI H, YAMANA K A M, SAKAI T. Determination of trace metals in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry interfaced with an ion chromatographic separation system: effectiveness of nitrilotriacetate chelating resin as the column stationary phase for preconcentration and elimination of matrix effects[J]. J Anal Atom Spectrom, 1998, 13(6): 579 - 582.
- [14] YING M, LI B. Determination of rare earth elements in human hair and wheat flour reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and with dry ashing and microwave digestion[J]. Spectrochim Acta, 1998, 53B: 1447 - 1454.
- [15] 张海政, 阎欣, 陈宗团, 等. 萃取色谱富集 - 等离子体质谱测定海水中的痕量稀土[J]. 岩矿测试, 1997, 16: 201 - 205.