

文章编号: 0254-5357(2007)03-0176-07

利用 AutoPrep 离子色谱技术实现复杂基体样品中重稀土元素的分离和制备

刘 肖^{1,2}, 王 碗¹, 蔡亚岐^{1*}, 牟世芬¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085;
2. 戴安中国有限公司应用技术研究中心, 北京 100085)

摘要: 研究了 AutoPrep 自动前处理装置和离子色谱联用技术分析复杂基体样品中重稀土元素的分离和半制备的方法。选用两个双层四通阀和一个六通阀替代传统方法中的四个双层四通阀, 选用一个 GS50 四元梯度泵实现对螯合浓缩柱不同条件的淋洗, 将吸附或交换在螯合柱和浓缩柱上的碱金属、碱土金属、过渡金属、重金属和重稀土元素选择性地分段洗脱, 并将基体消除后的样品在线进样到 CS5A 离子色谱交换柱中进行最终分离, 过柱衍生后进入紫外-可见光检测器进行光度检测, 并根据确定的保留时间段进行在线样品收集, 完成制备工作。对基体简单且被测组分含量较高的样品, 采用直接进样法测定 4 种重稀土元素(Tb、Y、Tm 和 Lu)的检测限($S/N=3$)为 8.3~21.0 $\mu\text{g/L}$, 线性相关系数均大于 0.9992, 分离度均大于 4, 以峰面积计算的方法精密度的 ($RSD, n=9$) 小于 3%, 回收率为 89.0%~110.8%; 对复杂基体样品或被测组分含量较低的样品, 采用基体消除在线浓缩处理, 方法的检测限($S/N=3$)为 0.67~1.43 $\mu\text{g/L}$, 线性相关系数均大于 0.9994, 分离度均大于 3, 方法的精密度($RSD, n=9$) 小于 3%, 回收率为 91.2%~106.0%。对简单基体和复杂基体两种样品的分离和制备方法均具备灵敏度高、选择性好、自动化程度高、节省时间等特点, 用于岩石等实际样品的检测, 结果满意。

关键词: 离子色谱法; AutoPrep 前处理; 重稀土元素; 复杂基体; 分离; 制备
中图分类号: O657.75; O614.33 **文献标识码:** A

Separation and Preparation of Heavy Rare Earth Elements in Samples with Complex Matrix by AutoPrep Ion Chromatography

LIU Xiao^{1,2}, WANG Wan¹, CAI Ya-qi^{1*}, MOU Shi-fen¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;
2. Application and Research Center, Dionex China Limited Corporation, Beijing 100085, China)

Abstract: This paper introduces a method for separating and collecting heavy rare earth elements in samples with complex matrix by AutoPrep pretreatment device combined with ion chromatographic technique. Two 8-port valves were selected in this method instead of eight 4-port valves used in traditional method, while a GS50 4-channel gradient pump was employed to provide different elution conditions in order to selectively eluting anions, alkali metals, alkaline-earth metals, transition metals and heavy rare earth elements step by step. Then the matrix-eliminated samples were injected to CS5A double selective column by switching the 6-port valve to inject position to

收稿日期: 2006-08-30; 修订日期: 2006-11-01

基金项目: 国家重点基础研究计划(973)资助项目(2003CB415001); 国家自然科学基金资助项目(20577058); 中国科学院优秀博士论文科研基金资助项目

作者简介: 刘肖(1980-), 男, 北京市人, 硕士, 从事离子色谱及其联用技术的研究。

通讯作者: 蔡亚岐(1964-), 男, 陕西岐山人, 博士, 研究员, 博士生导师。E-mail: caiyaqi@mail.rcees.ac.cn.

obtain the final separation of residue metals. The analytes were then determined by UV-VIS detector with wavelength of 520 nm after post column derivation reaction. The element collection was implemented by on-line collecting solutions from the cell-out tube during particular time fractions confirmed by the former chromatograms when the flow of post column device was turned off. For the samples with simple matrix and high concentration of analytes, direct injection method was used with detection limits of 8.3 ~ 21.0 $\mu\text{g/L}$ ($S/N=3$) and linearity relative coefficients of higher than 0.9992. The resolution between each two peaks was higher than 4 and the precision of the method for peak areas was less than 3% RSD ($n=9$) with spiked recovery of 89.0% ~ 110.8%. For the samples with complex matrix or low concentration of analytes, preconcentration and matrix elimination method was used. In this case, the detection limits of 0.67 ~ 1.43 $\mu\text{g/L}$ ($S/N=3$) and linearity relative coefficients of higher than 0.9994 were obtained. The resolution between any two peaks was higher than 3 and the precision of the method for peak areas was less than 4% RSD ($n=9$) with spiked recovery of 91.2% ~ 106.0%. Both methods possess of the advantages of high sensitivity, good selectivity, high automatization and time-saving. The results for actual rock sample analysis are satisfactory.

Key words: ion chromatography; AutoPrep pretreatment; heavy rare earth element; complex matrix; separation; preparation

根据稀土元素原子电子层结构、离子半径和物理化学性质,以及它们在矿物中共生情况,可以分为两组:轻稀土元素(又称铈组)和重稀土元素(又称钇组)。本文分离、检测和收集的4种稀土元素 Tb、Y、Tm、Lu 同属重稀土元素,它们在航空、医学、电子、机械等领域发挥着不可或缺的作用^[1-2]。但是自然界中这些元素相对含量较低,而且一般是相互或与大量其他金属元素共存,因此分离和提纯这些元素一直是科学家和稀土工作者们所面临的一个共同难题。如果能够建立一种集分离、分析和制备于一体的方法,实现对实际样品的分析和收集,将对我国稀土行业具有建设性的意义。

目前分析上述重稀土元素的方法主要有中子活化技术^[3]、电感耦合等离子体发射光谱法和质谱法等^[4-6],但是由于设备价格较高,分析时间较长,很难大规模推广使用。已报道的采用离子色谱法对过渡金属和稀土元素同时分离和测定的方法,也未用于实际样品的分析^[7]。

吕海涛等^[8]和牟世芬等^[9-10]曾尝试使用4个双层四通阀进行阀切换,实现基体消除和样品在线浓缩,取得了不错的效果;但是管路连接非常复杂,技术难点不易被掌握。本文在吕海涛等^[8]的实验基础上,提出了“AutoPrep”自动前处理的理念,对整体系统和部分细节进行了部分改造,只需通过两个双层四通阀和一个六通阀,选用不同的淋洗液将络合和交换到螯合柱(MetPac CC-1)和浓缩柱(TMC-1)上的碱金属、碱土金属、过渡金属、重金属和稀土元素等分别选择性地洗脱,即可实现全自动的样品基体消除和浓缩工作,大大简化了操作步

骤,进一步提高了自动化程度。另外,本文将色谱分离和检测系统与馏分收集系统在线结合,可以通过对保留时间的控制实现对不同稀土元素的收集,为下一步稀土元素的提纯工作奠定了良好的基础。

1 实验部分

1.1 仪器

ICS-2500型多功能液相色谱仪(美国 Dionex 公司),包括 DXP 进样泵、两套 GP50 四通道梯度泵、两套 LC20 柱箱(内装有两个双层四通阀和一个六通阀,如图1所示)、PC-10 柱后衍生装置(带有 375 μL 反应管)、AD25 紫外-可见光检测器、ISCO 馏分收集器以及 Chromeleon 6.7 色谱工作站。

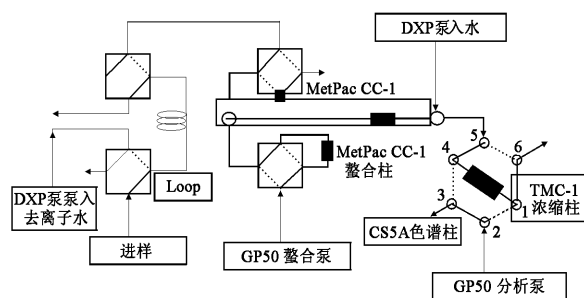


图1 AutoPrep 基体消除和在线浓缩流程图

Fig. 1 Scheme of AutoPrep for the application of matrix elimination and on-line preconcentration

1.2 标准溶液、试剂及配制方法

Tb、Y、Tm 和 Lu 四种重稀土元素标准溶液均购自国家标准物质研究中心。样品由某客户提供。

痕量分析(亚 10^{-9} 级)中要求试剂纯度必须非常高。试剂中的任何金属杂质均会与样品同时浓缩,从而构成系统空白^[11]。对 10^{-9} 以上量级的测定,可以使用含痕量金属的高质量溶剂。主要试剂配制方法如下。

2.0 mol/L NH_4Ac (pH 5.5 ± 0.1):取 600 mL 去离子水于 1 L 容器中,称皮重,加入 115 mL 高纯冰醋酸并混匀。在通风橱中缓慢加入 130 mL $\varphi = 20\%$ (体积分数,下同)的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 并混匀。继续用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 HAc 调节 pH 至 5.5 ± 0.1 , 用去离子水定容至 1.0 L。

0.1 mol/L NH_4NO_3 缓冲溶液 (pH 3.4 ± 0.3):取 200 mL 去离子水于 1 L 容器中,加入 6.3 mL HNO_3 , 然后加入 $\varphi = 20\%$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 8.5 mL。用去离子水定容至 1.0 L 并混匀。取 10 mL 上述溶液,用 0.1 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 0.10 mol/L HNO_3 调节 pH 至 3.4 ± 0.3 。

0.0060 mol/L 吡啶 2,6-二羧酸 (PDCA) 淋洗液:依次加入 0.040 mol/L LiOH 、0.0060 mol/L PDCA、0.090 mol/L 冰醋酸,用去离子水稀释并定容至 1.0 L。

4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚 (PAR) 柱后试

剂:取 400 mL 去离子水于 1 L 容器中,依次加入 200 mL $\varphi = 30\%$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.10 g PAR、57 mL 冰醋酸(含量金属),用去离子水定容至 1.0 L。

2.0 mol/L HNO_3 、1.5 mol/L HCl -75% 乙醇溶液、0.10 mol/L 草酸、0.19 mol/L LiOH 溶液、0.10 mol/L 二甘醇酸。

螯合浓缩试验中的 HNO_3 、 HAc 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、草酸、 LiOH 、 HCl 、乙醇和 PAR 等试剂均为优级纯,购自北京化学试剂厂;PDCA 储备液和 PAR 稀释液购自美国 Dionex 公司;优级纯二甘醇酸购自美国 Sigma 公司;所有用水均为电阻率不低于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水。

1.3 色谱条件

色谱柱:Dionex IonPac CS 5A 分离柱和 IonPac CG 5A 保护柱;螯合柱和浓缩柱:亚胺基二乙酸型螯合柱 (MetPac CC-1) 和磺酸型浓缩柱 (TMC-1)。淋洗液组成如表 1 所示。针对不同类型样品,所选用螯合浓缩或分离的淋洗液程序如表 2、表 3 所示。直接进样的进样体积为 $25 \mu\text{L}$ (将六通阀的 1 和 4 接口用 $25 \mu\text{L}$ 定量环连接),浓缩进样的进样体积为 $250 \mu\text{L}$ (将六通阀的 1 和 4 接口之间的 $25 \mu\text{L}$ 定量环换为 TMC-1 柱)。

表 1 简单基体和复杂基体样品的淋洗液组成

Table 1 Compositions of the eluting solutions for samples with simple matrix and complex matrix

样品类型及进样方式	GP50 A 泵 (螯合泵)				GP50 B 泵 (分析泵)			
	A	B	C	D	A	B	C	D
简单基体样品, 直接进样	-	-	-	-	去离子水	0.0060 mol/L PDCA, 0.040 mol/L LiOH , 0.090 mol/L 冰醋酸	0.10 mol/L 草酸, 0.19 mol/L LiOH	0.10 mol/L 二甘醇酸, 0.19 mol/L LiOH
简单基体且低浓度样品, 浓缩进样	去离子水	2.0 mol/L NH_4Ac , pH 5.5 ± 0.1	2.0 mol/L HNO_3	0.1 mol/L NH_4NO_3 , pH 3.4 ± 0.3	去离子水	0.0060 mol/L PDCA, 0.040 mol/L LiOH , 0.090 mol/L 冰醋酸	0.10 mol/L 草酸, 0.19 mol/L LiOH	0.10 mol/L 二甘醇酸, 0.19 mol/L LiOH
复杂基体样品, 浓缩进样	1.5 mol/L $\text{HCl}/75\%$ 乙醇	2.0 mol/L NH_4Ac , pH 5.5 ± 0.1	2.0 mol/L HNO_3	0.1 mol/L NH_4NO_3 , pH 3.4 ± 0.3	去离子水	0.0060 mol/L PDCA, 0.040 mol/L LiOH , 0.090 mol/L 冰醋酸	0.10 mol/L 草酸, 0.19 mol/L LiOH	0.10 mol/L 二甘醇酸, 0.19 mol/L LiOH

表 2 简单基体样品直接进样分离程序^①

Table 2 Gradient program of direct injection for samples with simple matrix

时间 t/min	DXP 泵	GP50 泵淋洗液 (分析泵)	步骤描述
-15.0	0.0	100% B	平衡 CS5A 色谱柱, 用 PDCA 将上一针 C 或 D 淋洗液引入的过渡金属、Fe、Al 洗脱下来
0.0	0.0	100% B	进样
1.0	0.0	100% B	平衡 CS5A 色谱柱, 用 PDCA 将稀土元素充分络合成三价阴离子, 并将金属元素逐步洗脱
1.1	0.0	100% A	用水平衡色谱柱约 5min, 将 PDCA 冲洗干净
6.0	0.0	100% A	
6.1	0.0	20% A, 80% C	用草酸络合洗脱样品中过渡金属和稀土元素
9.0	0.0	20% A, 80% C	
9.1		20% A, 75% C, 5% D	开始用二甘醇酸淋洗稀土元素
19.1	0.0	50% A, 25% C, 25% D	逐渐增大二甘醇酸浓度, 分阶段地将稀土元素洗脱下来
29.9	0.0	50% A, 25% C, 25% D	保持较高浓度二甘醇酸淋洗, 将所有稀土元素洗脱下来
30.0	0.0	100% B	回到 PDCA 初始状态

① GP50 A (螯合泵) 关闭, 不启用双层四通阀和 DXP 泵。

表3 简单基体且低浓度样品浓缩程序及复杂基体样品基体去除及在线浓缩分离程序

Table 3 Preconcentration gradient program for simple samples and matrix elimination-preconcentration program for complex samples

时间 t/min	GP50 螯合泵淋洗液		双层四通 阀位置	DXP 泵流速 $\nu/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	GP50 分析泵 淋洗液组成	步骤描述
	组成	$\nu/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$				
-13.1	100% B	0.0	Load	0.0	100% B	初始状态, DXP 泵和 GP50 泵关闭
-13.0	100% B	2.0	Load	0.0	100% B	开启 GP50 螯合泵, 冲洗 0.5 min, 用 NH_4Ac 平衡 CC-1 柱至酸度 pH 5.5
-12.5	100% B	2.0	Load	2.0	100% B	开启 DXP 泵, 阀切换上样, DXP 泵出的水将 250 μL 定量环中的样品冲洗进入 CC-1 柱
-12.0	100% B	2.0	Inject	2.0	100% B	保持冲洗 CC-1 柱 0.5 min, 以保证所有样品从定量环中洗下, 阴离子在 CC-1 柱没有保留, 进入废液
-10.0	100% B	3.0	Load	0.0	100% B	关闭 DXP 泵, 用 NH_4Ac 冲洗 CC-1 柱, 以洗脱碱金属和碱土金属, 进入废液
-9.0	100% B	1.2	-	0.0	100% B	降低流速
-8.9	100% C	1.2	-	2.0	100% B	用 HNO_3 将保留在 CC-1 柱的其他金属元素以及稀土元素全部洗脱, 同时开启 DXP 泵, 在 CC-1 柱后用去离子水将 HNO_3 在线稀释, 保证稀释后 HNO_3 强度不足以将过渡金属、Fe、Al 和稀土元素从 TMC-1 柱洗脱
-9.0	100% C	1.2	-	2.0	100% B	六通阀到 Load 状态, 六通阀与八通阀之间大约有 1 mL 的死体积, 故需要留出约 0.9 min 的延迟时间, 以保证碱金属和碱土金属不被带入 TMC-1 柱, 可以通过测试六通阀前流出液的 pH 值验证此时间
-4.0	100% C	1.2	-	2.0	100% B	持续用 HNO_3 冲洗 CC-1 柱 5 min(其中含 1 min 的延迟时间)
-3.9	100% A	1.2	-	2.0	100% B	对于简单基体样品, 用水冲洗管路 1 min; 对于复杂基体样品, 用 HCl 和乙醇的混合溶液将 TMC-1 上的绝大部分金属元素有选择性地洗脱至废液
-3.0	100% A	1.2	-	0.0	100% B	关闭 DXP 泵
-2.9	100% D	3.0	-	0.0	100% B	用 NH_4NO_3 冲洗 CC-1 柱和 TMC-1 柱为 pH 3.5, 为下一步的洗脱做好准备
0.0	100% D	2.0	-	0.0	100% B	保持 3 min, 六通阀切换到 Inject 状态, 进入离子色谱系统进行分离。PDCA 淋洗液将 TMC-1 柱上过渡金属、Fe、Al 和稀土元素洗脱
0.1	100% C	3.0	-	0.0	100% B	用 2.0 mol/L HNO_3 将 CC-1 柱上未被洗脱的物质洗入废液
3.0	100% C	3.0	-	0.0	100% B	保持 3 min, 六通阀切换到 Load 状态
3.1	100% B	3.0	-	0.0	100% B	用 NH_4Ac 将 CC-1 柱和 TMC-1 柱冲洗至酸度 pH 5.5, 并保持 2 min
5.0	关	0.0	-	0.0	100% B	关闭 GP50 螯合泵
12.0	关	0.0	-	0.0	100% B	平衡 CS5A 色谱柱, 用 PDCA 将稀土元素充分络合成三价阴离子, 并将金属元素逐步洗脱
12.1	关	0.0	-	0.0	100% A	用水平衡色谱柱约 5 min, 将 PDCA 冲洗干净
17.0	关	0.0	-	0.0	100% A	
17.1	关	0.0	-	0.0	20% A, 80% C	用草酸络合洗脱样品中稀土元素和过渡金属
20.0	关	0.0	-	0.0	20% A, 80% C	
20.1	关	0.0	-	0.0	20% A, 75% C, 5% D	开始用二甘醇酸淋洗稀土元素
30.0	关	0.0	-	0.0	50% A, 25% C, 25% D	逐渐增大二甘醇酸浓度, 分阶段地将稀土元素洗脱下来
40.0	关	0.0	-	0.0	50% A, 25% C, 25% D	保持较高浓度二甘醇酸淋洗, 将所有稀土元素洗脱下来
40.4	关	0.0	-	0.0	100% B	回到 PDCA 初始状态

1.4 样品前处理

地质样品必须用合适的酸进行消解从而使镧系金属离子溶解在溶液中。如果样品中含有大量的 SiO_2 , 必须用浓 HF 进行消解。试剂中不能有稀土元素污染。消解后的样品应储存在干净的聚乙烯容器中, 尽量不稀释样品。如果最终的样品溶液中含有 1000 mg/L 以上的 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Al}(\text{III})$ 以及 800 mg/L

以上的过渡金属离子(除 Fe 外), 应对样品进一步稀释。样品中 HNO_3 或 HCl 的浓度应小于 4%。如果酸度大于 4%, 必须在进样前中和至酸度 pH 1~2。

2 结果与讨论

2.1 样品基体消除与螯合浓缩机理

Fe 和 Al 是地表中含量较高的两种金属元素,

对于实际样品,很难避免大量 Fe 和 Al 的存在。如果对含有大量 Fe 和 Al 的样品提取液直接进样,会造成色谱柱的过载并影响稀土元素的定量。因此,对于基体中可能含有较高浓度 Fe 和 Al 的样品,推荐经过基体消除和螯合浓缩后再进样分析。

本文选用的 MetPac CC-1 是含有大孔亚胺基二乙酸型树脂的螯合柱,稀土元素和金属元素在该类型树脂上的保留行为要比碱金属和碱土金属强,而且金属离子电荷数越高,与树脂的亲合力越强。本实验选用两支 MetPac CC-1 螯合柱,其中第一支,即与 GP50 螯合泵出口相联的螯合柱的作用是捕获可能存在的由于部分试剂不纯而引入到淋洗液中金属离子和稀土元素等成分,保证螯合泵泵出的淋洗液纯度。第二支,即图 1 中连接在两个三通阀之间的螯合柱,通过淋洗液 pH 的调节对保留在其上面样品中的碱金属、碱土金属、其他金属和稀土元素进行分别螯合和洗脱,其中本实验选用 pH 5.5 的 NH_4Ac 缓冲溶液,将保留在 CC-1 柱上的碱金属和碱土金属洗脱至废液,而绝大多数的金属元素和稀土元素被选择性地保留在柱上。这是因为在 pH 5.5 时, Mg 和 Ca 与 NH_4Ac 形成的络合物最为稳定。在此之后,本实验选用 pH 较低的 HNO_3 (2.0 mol/L) 作淋洗液冲洗 CC-1 柱,将保留在其上面的金属元素和稀土元素全部冲洗下去,与此同时,开启连接在 CC-1 柱后三通阀上的 DXP 泵,加入去离子水,将流过 CC-1 柱但未进入 TMC-1 柱的 HNO_3 淋洗液进行在线稀释,以保证被稀释后的 HNO_3 淋洗强度不足以将由 CC-1 柱冲洗到 TMC-1 柱上的金属元素和稀土元素洗脱至废液。

TMC-1 柱为高容量的磺酸型阳离子交换树脂的浓缩柱,对一价以上阳离子具有较强的亲和力。当样品中含有较高含量的过渡金属、Fe 或 Al 时,实验选用 1.5 mol/L HCl-75% 乙醇混合溶液洗脱金属元素,其机理是 HCl 中的氯离子在酸性环境下与金属元素,如 Fe 或 Al 形成 $[\text{FeCl}_4]^-$ 或 $[\text{AlCl}_4]^-$ 弱阴离子,而乙醇在酸性环境中会发生质子化反应,生成乙醇合氢离子的阳离子形态,这两种离子会迅速发生配位反应,形成中性的配位体,从而不再由阳离子交换基团组成的 TMC-1 的树脂上保留,被洗脱至废液,稀土元素不会与 HCl-乙醇淋洗液发生配位反应,而被有选择性地保留在柱上。

下一步,本实验选用 pH 3.5 的 NH_4NO_3 将 TMC-1 柱由氢型冲洗成铵型,使其接近 PDCA 淋洗液的 pH 值,方便洗脱。之后在 PDCA 冲洗 TMC-1 柱的同时,用 2.0 mol/L HNO_3 再生两支 CC-1 柱,最后用 pH 5.5 的 NH_4Ac 缓冲溶液冲洗两支 CC-1 柱和 TMC-1 柱,为下一次基体消除和浓缩富集的周期做好准备。

2.2 AutoPrep 技术

离子色谱 AutoPrep 技术从 1982 年提出至今,已经发展了 20 余年。AutoPrep 技术是利用阀切换原理,最大化地利用所有部件的功能,完成基体消除、在线富集、自动系统校准、螯合浓缩、自动中和和二维色谱等工作的一项重要技术。其技术难点在于多个阀流路的设计和切换时间的选择。本实验选用两个双层四通阀和一个六通阀,取代了上世纪 90 年代研究者用的 4 个双层四通阀的相对复杂设计,在节约了仪器成本的同时降低了操作的复杂性。在选择基体消除和螯合浓缩部分阀切换时间的试验中,本实验可以根据管路的体积和淋洗液流速大致推算出切换时间,由于螯合泵各个洗脱步骤淋洗液的 pH 值差异比较大,所以可通过对不同管路流出液体的 pH 值来加以验证,并进行进一步调整。

2.3 色谱条件的选择

一般情况下,金属元素和稀土元素通过与一些弱酸的阴离子形成较稳定的络合阴离子,在色谱柱上实现分离;但是弱的有机酸只有在离解状态下才是有效的络合剂,因此淋洗液的 pH 值对金属离子及稀土元素的分离和保留有很大影响。提高淋洗液的 pH 值会增加弱酸的离解,从而使更多的金属离子和稀土元素形成配合物并从固定相树脂中进入到流动相中,缩短保留时间;反之,降低淋洗液的 pH 值会增长保留时间。实验基于 Li^+ 对固定相亲和力较弱^[9],选用 LiOH 进行 pH 值的调节。

金属元素和稀土元素的分离顺序,是由它们与弱酸形成的络合物的稳定性以及不同络合物对离子交换柱亲和力决定的。本文选用以 PDCA、草酸和乙二醇酸为主要组分的四元梯度混合淋洗,对过渡金属、Fe、Al 和稀土元素实现良好分离。在 PDCA 淋洗阶段,金属元素与 PDCA 形成稳定的一价或二价络合阴离子,而稀土元素形成的是三价络合阴离子,三价络合阴离子的保留比一价和二价强。如图 2 所示,在较早的时间段被洗脱的是样品

中未被去除完全的 Fe 和 Al。此时稀土元素形成的三价络合物被强保留在色谱柱的顶端,金属元素完全从分析柱上洗脱后,本实验先用去离子水将 PDCA 冲洗干净,同时将稀土元素络合物进行解络,然后选用草酸和二甘醇酸淋洗液将稀土元素进行洗脱。这是因为草酸和二甘醇酸与稀土元素形成的络合物的络合常数比 PDCA 小,所以在将稀土元素与 PDCA 的络合物解络后,与草酸和二甘醇酸形成络合常数更小的络合物,络合常数越小,保留时间越长。因此稀土元素与草酸和二甘醇酸形成稳定性相对较低的络合物后,保留时间增长,有利于它们的分离。

实验结果表明,草酸和二甘醇酸浓度越高,稀土元素的保留时间越短,也充分印证了其保留机理的正确性。如果需要调整分离度,可以适当降低二甘醇酸浓度或减缓二甘醇酸浓度增长的速度。图3为标准溶液直接进样色谱图。

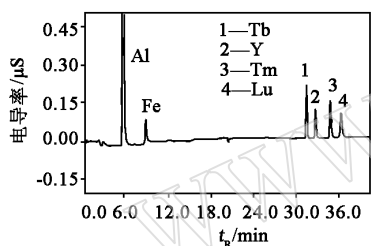


图2 岩石样品基体消除和螯合浓缩后色谱图

Fig.2 Chromatogram of rock sample by AutoPrep injection

色谱柱:CS5A + CG5A,淋洗条件及在线预处理条件

详见表3,淋洗液流速 1.0 mL/min;

柱后衍生试剂:PAR 试剂,衍生液流速 0.7 mL/min。

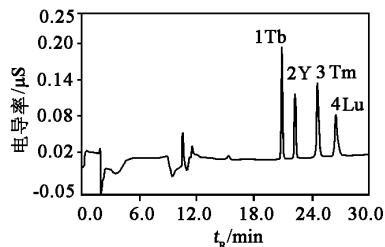


图3 标准溶液直接进样色谱图

Fig.3 Chromatogram of simple sample by direct injection

色谱柱:CS5A + CG5A,淋洗条件及在线预处理

条件详见表2,淋洗液流速 1.0 mL/min;

柱后衍生试剂:PAR 试剂,衍生液流速 0.7 mL/min。

2.4 方法的重现性

选用 AutoPrep 在线预处理设备,在选定的预处理和色谱条件下,对 1 mg/L 混合标准溶液和某酸解后的岩石样品分别连续进样 9 次,考察 Tb、Y、Tm 和 Lu 的保留时间和峰面积的重现性(相对标准偏差, RSD)。表 4 结果可见,以峰面积定量,无论对简单基体还是复杂基体,方法的精密度(RSD)均小于 3%。

表4 标准溶液直接进样和真实样品基体消除预浓缩处理后进样测定方法的精密度

Table 4 Precision tests of the method by direct injection for simple samples and by matrix elimination-preconcentration program for complex samples

样品及进样方式	定量参数	RSD/%			
		Tb	Y	Tm	Lu
标准溶液直接进样	峰面积	1.441	2.051	1.508	1.600
	保留时间	0.225	0.276	0.204	0.251
样品经基体消除和预浓缩后进样	峰面积	2.593	1.864	2.239	2.544
	保留时间	0.033	0.054	0.111	0.215

2.5 方法的线性范围和检测限

选取适当浓度的混合标准溶液进样,制作标准曲线。采用直接进样和在线预处理后进样,方法的线性范围和检测限($S/N=3$)见表5。结果表明,对简单基体,采用直接进样测定 4 种重稀土元素的线性范围宽,相关系数均大于 0.9992,方法的检测限(L_D)为 8.3 ~ 21.0 $\mu\text{g/L}$;对复杂基体,采用基体消除和在线浓缩预处理,线性相关系数均大于 0.9994,方法的检测限为 0.67 ~ 1.43 $\mu\text{g/L}$ 。

表5 线性范围和检测限

Table 5 Linear range and detection limit of the method

样品进样方式	被测元素	标准曲线拟合方程	线性范围 $\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相关系数	$L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
标准溶液直接进样	Tb	$y = 6 \times 10^{-5}x + 0.0013$	25 ~ 20000	0.9999	8.3
	Y	$y = 0.0001x + 0.0045$	50 ~ 20000	0.9997	13.6
	Tm	$y = 7 \times 10^{-5}x + 0.0002$	50 ~ 20000	0.9992	11.2
	Lu	$y = 0.0002x + 0.0004$	100 ~ 25000	0.9998	21.0
样品经基体消除和预浓缩后进样	Tb	$y = 0.0002x + 0.0004$	5 ~ 10000	0.9996	0.67
	Y	$y = 0.0002x + 0.0229$	10 ~ 10000	0.9999	1.17
	Tm	$y = 9 \times 10^{-5}x + 9 \times 10^{-5}$	10 ~ 10000	0.9994	0.93
	Lu	$y = 7 \times 10^{-5}x + 0.0003$	10 ~ 20000	0.9999	1.43

2.6 方法的准确度

处理后的岩石样品在进入在线基体消除和预浓缩装置前或直接进样前进行一定浓度的标准加入,计算方法的回收率。表6结果表明,对简单基体,方法回收率(R)为89.0%~110.8%;对复杂基体,回收率为91.2%~106.0%。

表6 方法准确度试验

Table 6 Accuracy test of the method

样品及进样方式	被测稀土元素	$\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$			回收率 $R/\%$
		样品含量	加标量	加标后测定值	
标准溶液 直接进样	Tb	3.43	5.00	7.88	89.0
	Y	4.33	5.00	9.19	97.2
	Tm	3.97	5.00	9.51	110.8
	Lu	11.90	10.00	21.88	99.8
岩石样品 经基体消除 和在线预浓 缩后进样	Tb	0.87	1.00	1.79	92.0
	Y	2.35	2.50	5.00	106.0
	Tm	3.32	5.00	7.88	91.2
	Lu	5.56	5.00	10.65	101.8

3 样品收集

本实验除了可以对样品浓度进行检测外,还可以利用ISCO馏分收集器,根据保留时间对样品进行收集。对简单基体,采用直接进样,Tb、Y、Tm、Lu等4个被测组分峰之间的分离度分别为5.38、7.29、4.25;对复杂基体,采用在线预处理后4个被测组分峰之间的分离度分别为4.67、6.63、3.65,均可达到满意的分离效果。本实验可以采用Chromleon对ISCO收集器进行控制,在第一次进样确定时间段后,关闭柱后衍生装置以停止加入PAR试剂,在之后的进样时可以实现在线收集分离后的组分,为进一步纯化做好准备。

4 结语

本文介绍的利用AutoPrep自动前处理装置和离子色谱联用技术,可以实现对复杂基体样品中

重稀土元素的分离和制备。直接进样的方法也可以实现对简单样品的检测。该方法灵敏度高,虽然结构复杂,但操作简单,选择性和重现性好,用于实际样品的检测和制备,效果令人满意。

5 参考文献

- [1] 李相伍,李善花,文永植. 稀土元素在医药上的应用研究进展[J]. 世界元素医学,2005,12(3):15-18.
- [2] 中国稀土协会. 什么是稀土[EB/OL]. http://info.chem.hc360.com/HTML/001/001/024/98683.htm.
- [3] 李梅,刘国平,徐存礼,等. 仪器中子活化分析法测定金属钷中的稀土元素[J]. 核化学与放射化学,2005,27(2):117-119.
- [4] Kozak M M, Goebel D, Caspary R, et al. Spectroscopic Properties of Thulium-doped Zirconium Fluoride and Indium Fluoride Glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*,2005,351(24-26):2009-2021.
- [5] 宋耀,邓汉芹,钟新文. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化铈钨共沉淀物中12种稀土杂质[J]. 冶金分析,2005,25(6):49-51.
- [6] 李艳玲,熊采华,黄慧萍,等. 基体分离-电感耦合等离子体质谱测定重晶石中超痕量稀土元素[J]. 岩矿测试,2005,24(2):87-92.
- [7] Dionex Corporation. Technique Note 23 Ion Chromatography of Lanthanide Metals[EB/OL]. http://www.dionex.com.
- [8] 吕海涛,牟世芬,童沈阳. 螯合离子色谱法分析复杂基体中痕量金属离子的研究[J]. 色谱,1998,16(2):100-105.
- [9] 牟世芬, Archava Siriraks, Rivie J M. 螯合离子色谱法分析复杂基体中痕量镧系元素的研究[J]. 色谱,1994,12(3):166-170.
- [10] 牟世芬,刘克纳,丁晓静. 离子色谱方法及应用[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,2005:96-107.
- [11] Dionex Corporation. Technique Note 27 Determination of Lanthanide Metals in Digested Rock Samples by Chelation Ion Chromatography[EB/OL]. http://www.dionex.com.