

贵阳公路周边尘土和土壤铂族元素特征分析

梅毅, 漆亮, 赵正

(中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘要: 为降低温室效应气体一氧化碳、氮氧化物及碳氢化合物的排放, 全球自上世纪 80 年代末期开始在汽车中引入铂族元素(PGE) 催化剂, 其释放的 Pt、Pd 和 Rh 等元素在城市道路尘土和路边土壤中累积, 对自然环境及人体健康产生危害。本文在贵州省贵阳市的主要交通路段采集了尘土和土壤样品, 对样品中的铂族元素进行了同位素稀释-等离子体质谱法测定。结果表明, 所有样品的铂族元素均高于未被污染土壤的背景值, 而尘土样品中铂族元素含量明显高于土壤样品。其中 Pt、Pd 和 Rh 含量明显高于其它铂族元素(Ru 和 Ir 等), 并与 Ru 和 Ir 呈一定的正相关关系, 表明汽车尾气催化剂的主要组成为 Pt、Pd 和 Rh; 高含量的 Os 具有低的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值, 表明 Ru、Ir 和 Os 也源于汽车尾气催化剂, 可能是以杂质的形式存在于汽车尾气催化剂中。

关键词: 铂族元素; 汽车尾气催化剂; 贵阳市; 尘土; 路边土壤

中图分类号: X142; P595 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2018)03-0245-06 **doi:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2018.46.032

1989 年美国在汽车尾气排放系统中引入催化净化器, 至此装备三元催化剂的尾气净化器现已成为汽车必须强制安装的环保装置。主要由铂族元素(PGE) 组成的三元催化剂能通过氧化-还原作用降低尾气中的一氧化碳(CO)、未燃烧的烃类(HC)和氮氧化物(NO_x) 从而极大地减少温室气体的排放量^[1]。其中, 铂(Pt) 和钯(Pd) 分别氧化 CO 为 CO₂, HC 为 H₂O; 铑(Rh) 则被用于还原 NO_x。然而, 随着三元催化剂的引入, 环境系统中铂族元素的含量也逐年增加^[2-3]。前人在研究城市气溶胶时发现了以纳米-微米级颗粒形式存在的 PGE, 在一些交通流量较大的城市仅 Pt 的排放率已超过 800 ng/km^[4-5]。除了大气, 人们在城市公路尘土、路边土壤及植被和沉积物等环境单元都分析到高浓度的 PGE^[6-8]。一般认为环境中 PGE 浓度的增长来自汽车尾气净化装置的磨损^[9-10]。上世纪 90 年代后期以来, 使用单 Pd 作催化剂的第 4 代三元净化系统逐渐流行, 由此带来的环境威胁受到人们关注, 因为相对 Pt 和 Rh 而言, Pd 具有更强的活性和迁移能力^[11-12]。以前人们曾经认为 PGE 是一类惰性元素, 然而近年来的研究揭示 PGE 能经过一系列的环

境转换成较为活性的组分从而具生物可利用性, 并最终通过食物链在人体聚集^[13-14]。此外, PGE 还是一类已知的过敏原, 人体内高浓度的 PGE 可致头晕、哮喘、皮肤过敏、脱发和流产等危害。

我国在 1993 年引入汽车尾气三元催化净化器以来, 已成为世界最大的汽车消费国, 目前汽车保有量居全球第 2, 达到 10 000 万辆以上。城市车辆的快速增加加剧了大都市 PGE 污染, 并带来较大的环境威胁。因此, 城市环境单元中 PGE 的浓度监测就成为一项重要的基础性工作, 然而相对国外而言, 我国这方面的工作开展较晚, 获得的相关数据和成果也相对较少。Qi 等^[15] 用 ICP-MS 分析了北京、广州和香港等地的 PGE 特征和来源。从以上文献信息可看出, 我国对与汽车三元净化器相关的 PGE 的研究还很少, 而且研究工作多集中于超大城市, 而其他人口密集的大中城市则尚未顾及。贵阳作为贵州的省会, 是一个人口和汽车密度都很大的西部城市, 它的 PGE 浓度和特征引起我们的关注。本研究拟采集贵阳公路尘土和周边表层土壤, 用同位素稀释 ICP-MS 等分析手段研究与汽车三元净化器相关的 PGE 的浓度和来源等特征, 目的是建立贵

收稿日期: 2017-10-30; 改回日期: 2018-01-30。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41173128)。

第一作者简介: 梅毅(1964-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为环境地球化学。E-mail: meiyi@mail.gyig.ac.cn

阳地区 PGE 的背景值和评估贵阳公路尘土和周边表层土壤等环境单元的污染状况,为铂族元素的污染治理和环境恢复提供基础性数据。

1 样品与分析

1.1 样品采集

本研究所用样品采集于 2013 年春季,在贵阳市无工业污染的交通要道采集尘土和街道两旁花坛表层土壤各 10 件,采样地为杨家山、小关隧道周边。为了保证能收集到足够的 PGE,要求采集前 20 d 无降雨。在远离公路和无工业污染的地方采集深层土壤以测定 PGE 的背景值。样品在电热干燥箱烘干,烘烤温度 105 °C,然后用玛瑙研钵磨细和 150 目筛筛选,分选后的样品用封口塑料袋保存待用。

1.2 样品处理与分析

1.2.1 仪器与试剂

PGE 分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成,所用仪器为 ELAN DRC-e 型 ICP-MS,灵敏度 40 000 cps。实验用水经 Millipore 18 MΩ cm 系统纯化。HCl 和 HNO₃ 由亚沸蒸馏法提纯。Te 和 SnCl₂ 溶液(ρ_B = 0.2 kg/L)通过 Te 共沉淀法纯化,具体见文献[15]。同位素稀释剂(¹⁰¹Ru、¹⁰⁵Pd、¹⁹⁴Pt、¹⁹³Ir、¹⁹⁰Os)由美国 US Service 公司提供的纯金属制备。PGE 和 Au 标准溶液(100 mg/mL, AccuStandard, USA)稀释后用于同位素稀释剂和单同位素元素 Rh、Au 的校正。P507 树脂(上海跃龙)和阳离子交换树脂(Dowex 50 WX 8 200~400 目)用于分离干扰元素 Cu、Ni、Zr、Hf 等。实验用卡洛斯的管的前处理和 Os 蒸馏方法见文献[15]。

1.2.2 分析步骤

在每个公路尘土和路旁土壤样中准确称取 5 g (无污染土壤 10 g)放入马弗炉中于 650 °C 灼烧以去除有机质,然后把样品移至 75 mL 的卡洛斯管中,在管中加入适量¹⁰¹Ru、¹⁰⁵Pd、¹⁹⁴Pt、¹⁹³Ir、¹⁹⁰Os 等同位素稀释剂,根据样品量加入 15~30 mL 王水。将封闭的卡洛斯管置于特制的高压釜中,在其中加入水并密封以防止高温下卡洛斯管爆炸^[16]。将高压釜放入电热烘箱中于 250 °C 加热 10 h,冷却后,将卡洛斯管取出,放入冰箱的冷冻室内 2 h。打开卡洛斯管,将样品溶液完全转移至 50 mL 离心管中并以 3 000 r/min 转速离心 3 min,然后将上层清液移至 Os 蒸馏装置中。Os 用 3 mL HCl 溶液(浓度 5%)吸收,将吸收管放入冰水中 60 分钟以将 Os 蒸馏完全。

此溶液用于 ICP-MS 法测定 Os 浓度和¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值。将蒸馏过的剩余溶液转移至 125 mL 烧杯中,蒸干后,用 HCl 赶走 HNO₃,然后用 Te 共沉淀法预富集铂族元素,通过 P507 萃淋树脂混合离子交换柱去除 Cu、Ni、Zr、Hf 等干扰元素。同位素稀释法用于分析 Pt、Pd、Ru 和 Ir,用¹⁹⁴Pt 作内标计算单同位素 Rh、Au 的浓度。全流程 Os 空白低于 0.000 3 ng/g, Ru、Rh 和 Ir 低于 0.003 ng/g,而 Pd 和 Pt 则分别低于 0.04 ng/g 和 0.02 ng/g。

由于环境样品中含有有机质,因而用逆王水分解会产生大量的气体,而使卡洛斯管爆炸。本研究采用文献[15]所使用的高温灼烧法预先去除有机质,为了观察灼烧过程中铂族元素的损失,本文使用国际尘土标准参考物 BCR-723 为标样来控制数据质量。Qi 等^[15]的实验结果表明 0.5 g 样品直接用逆王水消解和经过 650 °C 灼烧后再消解的结果基本相同,证明本方法稳定可靠。相关分析和绘图分别用 SPSS 13.0 for Windows 和 SigmaPlot 2001 软件完成。

2 结果与讨论

2.1 背景值

为确定汽车尾气净化器对环境样品中 PGE 浓度的贡献,需确立贵阳地区 PGE 的天然背景值。本研究以贵阳地区远离公路的未污染深层土壤作为背景,结果见表 1。从表 1 看出,贵阳地区 PGE 的背景值与大陆上地壳、中国东部地壳和其他研究者的分析结果大致相同^[17-19]。

表 1 上地壳及贵阳区域铂族元素背景值

Table 1 PGEs abundance in the upper crust and the local background soil

元素	ng/g		
	上地壳 ^①	上地壳 ^②	未污染土壤*
Os	0.031	0.046	0.019
Ru	0.21	0.028	0.023
Rh	-	0.023	0.024
Pt	0.51	0.26	0.24
Pd	0.52	0.28	0.44
Au	-	-	1.23

注:①:引自文献[17];②:引自文献[19];*:本次采样分析结果

2.2 铂、钯和铑

贵阳地区公路尘土和路旁土壤样中 PGE 含量见表 2。从表中看出,贵阳公路尘土样品中 Pt、Pd 和 Rh 浓度范围分别为 22.5~50.5 ng/g(平均值为 35.4 ng/g)、24.4~66.5 ng/g(平均值为 38.9 ng/g)

表2 贵阳道路尘土、路边土壤中 PGE 含量

Table 2 PGEs concentrations in road dusts and roadside soils of Guiyang

样品号	UPS-1	UPS-2	UPS-3	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	ng/g
Os	0.016	0.023	0.018	0.085	0.072	0.062	0.060	0.056	0.056	0.062	0.058	0.082	0.093	0.090	0.083	0.061	
Ir	0.014	0.008	0.015	0.172	0.120	0.125	0.130	0.140	0.069	0.125	0.085	0.122	0.092	0.068	0.070	0.080	
Ru	0.031	0.021	0.019	0.200	0.140	0.170	0.150	0.210	0.086	0.168	0.095	0.120	0.108	0.200	0.145	0.150	
Rh	0.027	0.018	0.032	16.60	8.50	9.82	10.6	6.55	2.010	5.880	3.450	1.355	1.060	3.680	4.550	1.325	
Pt	0.271	0.213	0.230	50.5	35.8	38.5	29.5	22.5	12.20	19.00	13.24	5.420	4.900	13.50	15.05	5.50	
Pd	0.422	0.380	0.512	63.5	27.9	32.0	47.0	24.4	3.980	19.15	11.80	6.720	3.930	9.050	14.50	5.88	
$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	3.72	3.68	4.50	2.68	3.25	3.08	3.65	3.70	3.62	3.28	3.44	3.8	4.45	4.50	3.65	4.15	
Au	1.42	1.26	1.00	1.95	2.05	1.32	1.45	1.02	0.320	0.850	0.950	0.360	1.39	0.34	2.03	4.88	
Pt/Rh	10.0	11.8	7.18	3.05	4.16	3.92	2.78	3.43	6.05	3.22	3.86	4.03	4.04	3.65	3.30	4.15	
Pt/Pd	0.643	0.560	0.450	0.80	1.28	1.20	0.63	0.923	3.05	1.12	1.13	0.750	1.24	1.45	1.03	0.93	

和 6.55~16.6 ng/g(平均值为 10.4 ng/g);路旁土壤样 Pt、Pd 和 Rh 浓度范围分别为 4.9~15.05 ng/g(平均值为 11.1 ng/g), 3.93~19.15 ng/g(平均值为 9.38 ng/g) 和 1.06~5.88 ng/g(平均值为 2.9 ng/g)。

公路尘土和路旁土壤样中 PGE 含量明显大于作为环境背景值的未污染土壤,而公路尘土样中 PGE 含量普遍大于路旁土壤,这表明增加的 PGE 浓度极有可能来自汽车尾气净化器的损耗而且随着漂移距离增加 PGE 浓度随之降低。

我们的分析结果与国外同行的测试结果大致相同^[20]。就国内而言,Wang 等人^[21]报道徐州公路路边土壤中 Pt 和 Pd 的平均浓度分别为 2.9 ng/g 和 2.8 ng/g。Qi 等^[15]报道了珠三角地区的广州市、深圳市和香港等地的公路尘土、路边土壤中 PGE 的浓度。其中,广州市公路尘土中 Pt、Pd 和 Rh 浓度范围分别为 4.66~48.2 ng/g(平均值=23.4 ng/g), 13~554 ng/g(平均值=97.8 ng/g) 和 2.14~14.5 ng/g(平均值=6.8 ng/g);广州市路边土壤中 Pt、Pd 和 Rh 浓度范围分别为 1.62~27.1 ng/g(平均值=5.93 ng/g), 3.24~41.1 ng/g(平均值=11 ng/g) 和 0.27~4.3 ng/g(平均值=0.9 ng/g)。从以上报道可知,广州市的 PGE 的总体污染水平与贵阳市基本相当。但他们报道的深圳市和香港地区公路尘土、路边土壤中 PGE 的总体污染水平则明显高于贵阳市。从以上对比分析可知,贵阳市公路尘土、路边土壤中 Pt、Pd 和 Rh 的总体污染水平已高于一般二线城市而接近于一些特大工业城市。

Palacios 等^[4]对常用的汽车净化器中 PGE 分析后,指出汽油型净化器中 Pt/Rh=5,而柴油型净化器主要以 Pt 为主。因此,环境样品中 PGE 比值能大致反映当地机动车所用净化器类型。贵阳公路

尘土样品中 Pt/Pd 和 Pt/Rh 范围分别为 0.63~1.28(平均值为 0.97) 和 2.78~4.16(平均值为 3.46);路旁土壤样中 Pt/Pd 和 Pt/Rh 范围分别为 0.75~3.05(平均值为 1.34) 和 3.22~6.05(平均值为 4.03)。前人报道环境样品中 Pt/Pd 和 Pt/Rh 范围分别为 1~2.5 和 5~16^[21],我们的分析结果与前人研究成果大致相同,但我们的分析表明贵阳地区环境样品中 Pt/Pd 和 Pt/Rh 变化范围较窄,反映贵阳地区汽车所用尾气净化器类型比较单一。

2.3 钨、铱和铑

目前文献有关环境样品中钨、铱和铑含量的报道较少,相关研究正处于起步阶段。国外的一些研究者相继报道了隧道尘土、路旁土壤和城市湖泊沉积物中存在较高浓度的钨和铱^[7,22-24]。据 Palacios 等报道^[4],在一些新型的柴油车催化器中不仅有铂还加入了铱。因此,现在一般把环境样品中较高的钨和铱浓度归因于催化器的磨损或它们是以杂质的形式存在于催化器中^[21,25]。Qi 等^[15]报道了广州市、深圳和香港等地的公路尘土、路边土壤中较高的钨、铱浓度,并指出在这些样品中 Pt 和 Ir, Pt 和 Ru 及 Ir 和 Ru 之间存在明显的正相关,表明钨和铱与铂具有同源性,他们认为钨和铱是以杂质的形式存在于催化器之中的。

Os 是相容元素,而 Re 是不相容元素,在壳-幔分异过程中 Os 倾向于富集在地幔,因此在多数地壳物质中一般以贫铱和高 Re/Os 为特征。由于 ^{187}Os 为 ^{187}Re 的衰变产物,因此地壳物质通常具有高的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值(通常大于 1)^[26];原始地幔中 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}=0.1290 \pm 0.0009$ ^[27],PGE 通常来源于幔源的基性、超基性岩,因此人类活动输入的铑会降低环境样品的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值。国外同行在分析环境样品时发现了明显高于地壳物质浓度的 Os,指

表3 贵阳市公路尘土、土壤中铂族元素 Pearson 相关性矩阵

Table 3 Pearson matrix of PGEs in road dusts and roadside soils of Guiyang

元素	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Os	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Pt	1	0.920**	0.904**	0.588*	0.706**	0.169	-0.234
Pd	0.920**	1	0.955**	0.567*	0.668**	0.136	-0.268
Rh	0.904**	0.955**	1	0.585*	0.515*	0.138	-0.381
Ru	0.586*	0.567*	0.585*	1	0.618*	0.536*	-0.094
Ir	0.706**	0.668**	0.804**	0.826**	1	0.661**	-0.564*
Os	0.435	0.372	0.417	0.744**	0.661**	1	-0.087
$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	-0.753**	-0.694**	-0.729**	-0.308	-0.564*	-0.087	1

注: ** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 在 0.05 水平(双侧)上显著相关

出 Os 是作为杂质而由汽车尾气净化器排入环境中的^[24-25, 28]。

从表 2 看出,贵阳市公路尘土样品中钨、铱和铑浓度范围分别为 0.14~0.21 ng/g(平均值为 0.174 ng/g), 0.12~0.17 ng/g(平均值为 0.137 ng/g) 和 0.056~0.085 ng/g(平均值为 0.67 ng/g);贵阳市路旁土壤样品中钨、铱和铑浓度范围分别为 0.086~0.20 ng/g(平均值为 0.134 ng/g), 0.068~0.125 ng/g(平均值为 0.089 ng/g) 和 0.056~0.093 ng/g(平均值为 0.073 ng/g)。以上两类环境单位中钨、铱和铑浓度远高于贵阳市环境背景值。

2.4 相关性分析

相关分析是通过样本数据,研究两变量之间线性相关程度强弱,并对具体有依存关系的现象探讨其相关方向以及相关程度。在环境科学研究中,污染金属元素间相关性显著说明它们一般具有同源关系或是复合关系。在分析两变量之间是否存在相关关系时,一般采用双变量相关分析,通常选择积矩相关系数(Pearson 相关系数)。简单相关系数又称皮尔逊相关系数或“皮尔逊积矩相关系数”或叫线性相关系数,是指两个定距变量间联系的紧密程度。相关系数可以看作是二个随机变量中得到的样本集向量之间夹角的 cosine 函数。本文采用 Pearson 相关系数法分析 PGE 之间的相关性, Pearson 相关系数分析结果见表 3。Pt 与 Pd、Rh、Ir 等在 0.01 水平上(双侧)显著相关, Pearson 相关系

数分别为 0.92, 0.904, 0.706; Pd 与 Ir 在 0.01 水平上(双侧)显著相关, Pearson 相关系数为 0.668。此外, Pt、Pd 和 Rh 与 Ru 在 0.05 水平上(双侧)显著相关, Pearson 相关系数分别为 0.586, 0.567 和 0.585; Rh 和 Ir 也在 0.05 水平上(双侧)显著相关, Pearson 相关系数为 0.515。Pt、Pd 和 Rh 与 Os 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值则无明显的相关性。

3 结论

本文采用卡洛斯管结合高压釜分解样品技术,测定了贵阳城市周边道路尘土和路边土壤中铂族元素含量,并建立了研究区内铂族元素的背景值。结果表明,所有分析样品中 Pt、Rh 和 Pd 含量明显高于研究区背景值,而且路边尘土样品中这些 PGE 元素含量高于附近土壤样品中的含量。由于汽车尾气催化剂主要由 Pt、Rh 和 Pd 这 3 个铂族元素组成,分析结果表明测试样品中的 Pt、Rh 和 Pd 应来源于汽车尾气催化剂,相关性分析表明 Ir、Ru 和 Os 是以杂质的形式存在于催化剂中。贵阳公路尘土样品中 Pt/Pd 和 Pt/Rh 范围分别为 0.63~1.28(平均值为 0.97) 和 2.78~4.16(平均值为 3.46);路旁土壤样中 Pt/Pd 和 Pt/Rh 范围分别为 0.75~3.05(平均值为 1.34) 和 3.22~6.05(平均值为 4.03), 这表明贵阳地区环境样品中 Pt/Pd 和 Pt/Rh 变化范围较窄,反映贵阳地区汽车所用尾气净化器类型比较单一。

参 考 文 献

- [1] Barefoot R R. Determination of platinum at trace levels in environmental and biological materials [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31: 309-314.
- [2] 康新婷, 汤慧萍, 张健, 吴贤. 汽车尾气净化用贵金属催化剂研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(S1): 442-447.
- [3] 石玉光, 杨亚平, 褚航. 汽车尾气净化催化剂的研究与发展 [J]. 江苏冶金, 2007, 35(20): 13-16.
- [4] Palacios M, Gomez M M, Moldovan M, et al. Platinum-group elements: Quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces [J]. Science of the Total Environment, 2000, 257(1): 1-15.

- [5] Cicchella D , Fedele L , De Vivo B , *et al.* Platinum group element distribution in the soils from urban areas of the Campania region (Italy) [J]. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* , 2008 , 8(1) : 31-40.
- [6] Morcelli C P R , Figueiredo A M G , Sarkis J E S , *et al.* PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from Sao Paulo , Brazil [J]. *Science of the Total Environment* , 2005 , 345(1-3) : 81-91.
- [7] Rauch S , Hemond H F , Peucker-Ehrenbrink B. Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake [J]. *Environmental Science & Technology* , 2004 , 38(2) : 396-402.
- [8] Whiteley J D , Murray F. Autocatalyst-derived platinum , palladium and rhodium (PGE) in infiltration basin and wetland sediments receiving urban runoff [J]. *Science of the Total Environment* , 2005 , 341(1-3) : 199-209.
- [9] Zechmeister H.G , Hagedorfer H , Hohenwallner D , *et al.* Analyses of platinum group elements in mosses as indicators of road traffic emissions in Austria [J]. *Atmospheric Environment* , 2006 , 40(40) : 7720-7732.
- [10] Hooda P S , Miller A , Edwards A C. The plant availability of auto-cast platinum group elements [J]. *Environmental Geochemistry and Health* , 2008 , 30(2) , 135-139.
- [11] Zimmermann S , Baumann U , Taraschewski H , *et al.* Accumulation and distribution of platinum and rhodium in the European eel *Anguilla anguilla* following aqueous exposure to metal salts [J]. *Environmental Pollution* , 2004 , 127: 195-202.
- [12] Zimmermann S , Messerschmidt J , von Bohlen A , *et al.* Uptake and bioaccumulation of platinum group metals (Pd , Pt , Rh) from automobile catalytic converter materials by the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) [J]. *Environmental Research* , 2005 , 98(2) : 203-209.
- [13] Jensen K H , Rauch S , Morrison G.M , *et al.* Platinum group elements in the feathers of raptors and their prey [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* , 2002 , 42(3) : 338-347.
- [14] Ek K H , Rauch S , Morrison G.M , *et al.* Platinum group elements in raptor eggs , faeces , blood , liver and kidney [J]. *Science of the Total Environment* , 2004 , 334: 149-159.
- [15] Qi L , Zhou M F , Zhao Z , *et al.* The characteristics of automobile catalyst-derived platinum group elements in road dusts and roadside soils: A case study in the Pearl River Delta region , South China [J]. *Environmental Earth Sciences* , 2011 , 64(6) : 1683-1692.
- [16] Qi L , Zhou M F. Determination of platinum-group elements in OPY-1: Comparison of results using different digestion techniques [J]. *Geostandards and Geoanalytical research*. 2008 , 32(3) : 377-387.
- [17] Wedepohl K H. The composition of the continental-crust [J]. *Mineralogical Magazine* , 1995 , 58(7) : 1217-1232
- [18] Schmidt G , Palme H , Kratz K L. Highly siderophile elements (Re , Os , Ir , Ru , Rh , Pd , An) in impact melts from three European impact craters (Saaksjarvi , Mien , and Dellen) : Clues to the nature of the impacting bodies [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* , 1997 , 61(14) : 2977-2987.
- [19] 迟清华 , 鄢明才. 铂族元素在地壳、岩石和沉积物中的分布 [J]. *地球化学* , 2006 , 35(5) , 461-471.
- [20] Lesniewska B A , Godawska-Zylkiewicz B , Bocca B , *et al.* Platinum , palladium and rhodium content in road dust , tunnel dust and common grass in Bialystok area (Poland) : A pilot study [J]. *Science of the Total Environment* , 2004 , 321(1) : 93-104.
- [21] Wang J , Zhu R H and Shi Y Z. Distribution of platinum group elements in road dust in the Beijing metropolitan area , China [J]. *Journal of Environmental Sciences-China* , 2007 , 19: 29-34.
- [22] Müller M , Heumann K G. Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt , Pd , Ru , Ir) in environmental samples [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* , 2000 , 368(1) : 109-115.
- [23] Rauch S , Hemond H F , Peucker-Ehrenbrink B. Source characterisation of atmospheric platinum group element deposition into an ombrotrophic peat bog [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 2004 , 6(4) : 335-343.
- [24] Rauch S , Peucker-Ehrenbrink B , Molina L T , *et al.* Platinum group elements in airborne particles in Mexico City [J]. *Environmental Science & Technology* , 2006 , 40(24) : 7554-7560.
- [25] Rauch S , Hemond H F , Peucker-Ehrenbrink B , *et al.* Platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in urban airborne particles from Boston , Massachusetts [J]. *Environmental Science & Technology* , 2005 , 39(24) : 9464-9470.
- [26] Esser B K , Turekian K K. The osmium isotopic composition of the continental-crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1993 , 57(13) : 3093-3104.
- [27] Meisel T , Walker R J , Morgan J W. The osmium isotopic composition of the Earth's primitive upper mantle [J]. *Nature* , 1996 , 383(6600) : 517-520.
- [28] Fritsche J , Meisel T. Determination of anthropogenic input of Ru , Rh , Pd , Re , Os , Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS [J]. *Science of the Total Environment* , 2004 , 325(1-3) : 145-154.

Characteristics of Platinum-group Elements in the Road Dust and Roadside Soil of Guiyang , Guizhou , China

MEI Yi , QI Liang , ZHAO Zheng

(State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China)

Abstract: Platinum group elements (PGEs) were used as automobile catalytic converters to reduce greenhouse gases , such as carbon monoxide , nitrogen oxides (NO_x) and hydrocarbons in the late 1980s. However , the increasing utility of PGEs as catalytic converters had led high concentrations of PGEs in road dusts and roadside soils of urban areas , which is harmful to ecological environment and human health. This paper evaluated contaminations of PGEs in road dusts and roadside soils around the Guiyang city , Guizhou , China. PGEs were analyzed using the isotope dilution method on ICP-MS. Results indicated that all samples showed raised PGE concentrations relative to the background uncontaminated soil , the PGEs concentrations of road dusts were much higher than those of roadside soils , and Pt , Pd and Rh contents were higher than other PGEs (i.e. Ru and Ir) . In addition , clear positive correlations among Pt , Pd and Rh were observed in all samples , indicating that automobile catalysts are composed mainly by Pt , Pd and Rh. The concentrations of Ir , Ru and Os were higher in all samples than in the background uncontaminated soil , and the higher was the Os concentration the lower was ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratios , suggesting that Ir , Ru and Os elements also derived from automobile catalytic converters as impurities of the automobile catalysts.

Key words: PGE; automobile catalyst; Guiyang city; road dust; roadside soil