

电感耦合等离子体质谱法测定大气颗粒物中微量元素及铂族元素

张勇¹ 陈卓^{1,2} 漆亮^{3,*} 董娴¹

(1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550001;

2. 贵阳市大气细粒子和大气污染化学重点实验室, 贵阳 550001;

3. 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: 大气颗粒物样品采集量较少, 一般只有 5~10 mg 左右, 其中铂族元素含量很低并且受到 Cu、Ni、Cd、Zr、Hf 等元素的严重干扰, 直接测定误差很大, 必须要进行分离富集。因此, 同时测定其中的微量元素及铂族元素非常困难。本文利用 HF 和 HNO₃ 在封闭溶样装置中对大气颗粒物样品进行消解, 样品完全消解后, 分取约 1/4 的样品溶液, 以 Ir 作为内标元素等离子体质谱法测定微量元素, 然后将剩余样品通过 Dowex, 50W X8 阳离子树脂和 P507 萃淋树脂混合交换柱, 分离基体元素及干扰元素, 以 Ir 为内标等离子体质谱法测定 Pt、Pd、Rh 三个铂族元素以及 Re 和 Au。实现了一次溶样同时测定大气颗粒物中的微量元素、稀有分散元素及铂族元素。国际标样结果稳定可靠。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 微量元素; 铂族元素; 大气颗粒物

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2016)01-0119-05 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2016.01.016

大气颗粒物是大气环境化学组成最复杂、危害最大的污染物之一^[1], 尤其是大气颗粒物中重金属有不可降解性, 因此, 颗粒物中的有毒的微量元素及铂族元素的长期存在可能对环境及人体产生威胁^[2-4], 其污染主要来源于交通、居民取暖、工业废气排放的重金属元素及其化合物。因此, 测定大气颗粒物中微量元素及铂族元素含量是研究其源区特征、污染程度的重要手段。

目前, 大气颗粒物中微量元素的分析方法主要有 X 射线荧光元素分析法 (XRF)、原子吸收法 (AAS)、电感耦合等离子体光谱法 (ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 等方法^[5-8]。AAS 及 ICP-OES 法成本低、操作容易, 在我国环境科学领域应用较为普遍, 但其灵敏度较低, 只能分析含量相对较高的微量元素。电感耦合等离子体质谱法拥有快速分析、同时测定多种元素、灵敏度高、检出限低等优点, 是目前测定微量元素最好的仪器。由于大气颗粒物中铂族元素含量低且样品量少, 因

此准确分析很困难, 导致大气颗粒物中 PGE 的分析方法较少。对大气颗粒物中铂族元素的分离富集方法主要有砷共沉淀和离子交换分离富集法, 测定方法主要是电感耦合等离子体质谱法^[9-12]。

本文采用 HF、HNO₃ 封闭溶样方法消解大气颗粒物样品及滤膜, 制备的溶液部分用于测定常规重金属及稀有重金属, 其余溶液用 Dowex, 50W X8 阳离子树脂和 P507 萃淋树脂混合交换柱分离基体元素和干扰元素, 用于测定铂族元素、Re 和 Au, 实现了一次溶样同时测定大气颗粒物中的微量元素及铂族元素。道路扬尘国际标准物质 BCR-723 分析结果中铂族元素结果与推荐值基本一致, 证明了本方法可靠。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Bruker Aurora M90 电感耦合等离子体质谱仪 (美国布鲁克·道尔顿公司)。使用普通灵敏度模

收稿日期: 2015-05-19; 改回日期: 2015-08-20

基金项目: 贵阳市科技计划项目(筑科合同[2011401]社 6-3 号); 贵阳市科技计划项目(筑科合同[2012303]14 号)。

第一作者简介: 张勇(1988-), 男, 硕士研究生, 从事环境化学研究。E-mail: 787484866@qq.com.

* 通讯作者: 漆亮(1964-), 男, 博士, 研究员, 从事元素地球化学和分析方法研究。E-mail: 1069799880@qq.com.

式。 ^{115}In 浓度为1 ng/mL条件下,仪器灵敏度通常调整为约350 000 cps,相对标准偏差(RSD)通常小于3%,仪器工作参数见表1。

表1 ICP-MS 仪器工作参数
Table 1 Working parameters for ICP-MS

工作条件	设定参数	工作条件	设定参数
功率	1 400 W	测量方式	Peak Hopping
冷却气(Ar)流量	18 L/min	扫描次数	5
辅助气(Ar)流量	1.65 L/min	停留时间/通道	20 ms
雾化气(Ar)流量	1.0 L/min	每个质量通道数	1
采样锥(Ni)孔径	0.8 mm	总采集时间	20 s
截取锥(Ni)孔径	0.5 mm	雾化室温度	3 °C

A-10型Milli-Q超纯水装置(美国Millipore公司),中流量空气采样器(TH-150A,武汉天虹电子仪器厂)。

聚四氟乙烯滤膜(PTFE, $\Phi=90$ mm): 天津鑫垚科技有限公司。

多元素混合标准储备溶液: 1 000 $\mu\text{g/mL}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Au单元素标准溶液(AccuStandard, USA)。

BCR-723(道路扬尘国际标准物质, 欧盟联合研究中心标准物质测试研究所, 比利时)。

硝酸、氢氟酸、盐酸经过两次亚沸蒸馏提纯, Dowex, 50W X8 阳离子交换树脂(200~400目), P507 萃淋树脂(60~80目)。

1.2 大气颗粒物样品的采集

本实验采用武汉天虹电子仪器厂有限公司生产的中流量空气采样器(TH-150A)采集大气颗粒物样品, 样品收集在聚四氟乙烯(PTFE, $\Phi=90$ mm)滤膜上, 采自贵州师范大学(市中心), 采样时间2015年1月。

1.3 混合交换柱的预处理

混合交换柱: 采用5 mL塑料移液枪头作为交换柱, 底部垫自制聚四氟乙烯棉; 称取0.45 g P507萃淋树脂于烧杯中, 加入约5 mL水, 转移至交换柱中, 待水流尽时, 在树脂上部垫一层自制聚四氟乙烯棉, 然后用水将1 g Dowex, 50W X8 阳离子树脂加入柱子, 用15 mL 4 mol/L HCl分3次淋洗柱子, 20 mL水分4次清洗, 最后用5 mL 0.5 mol/L HCl平衡柱子, 待用。

1.4 实验步骤

用陶瓷剪刀取1/4采样膜剪碎后置于10 mL特氟龙-不锈钢消解罐内, 加入2 mL HNO_3 、0.1 mL HF, 再加入20 ng Ir内标溶液, 加盖密封, 于130 °C烘箱中密闭消解12 h, 冷却, 取出消解罐于170 °C电热板上蒸干, 再加2 mL HNO_3 , 并密封于170 °C烘箱中继续消解12 h, 将有机质完全消解。取出, 冷却, 加入0.5 mL HCl在电热板上蒸干, 最后用4 mL 0.5 mol/L HCl溶解残渣。全流程空白用PTFE空白膜与样品同样处理。

取上述消解液1.0 mL放入另一个特氟龙罐内, 在电热板上蒸干以去除HCl, 用2.0 mL 5% HNO_3 提取并转移至15 mL离心管中, 以Ir为内标ICP-MS测定微量元素。将剩余的3 mL消解液全部过混合交换柱, 滤液用原杯承接, 将此溶液在电热板上蒸干, 用1.5 mL 5% HNO_3 提取并转移至15 mL离心管中, 用于ICP-MS测定Pt、Pd、Rh、Re、Au等元素。

2 结果与讨论

2.1 滤膜的选择

由于采集的大气颗粒物重量少, 一般只有5~10 mg, 因此, 采样滤膜的空白值对结果影响较大。本实验对一系列滤膜的空白值进行了考察, 由表2可以看出, 所用的聚四氟乙烯滤膜中大部分元素的空白值低于其他两种滤膜, 最终选择空白值最低的聚四氟乙烯滤膜(PTFE, $\Phi=90$ mm)为采样滤膜, 表2为1/4不同滤膜的空白值。

2.2 样品的分解

大气颗粒物样品组成主要为硅酸盐及少量有机质, 样品被采集于滤膜上后, 由于样品量较少, 很难将样品和滤膜分开, 因此, 必须将样品和滤膜一起分解。本研究中虽然使用的是PTFE滤膜, 但此滤膜仅含一层薄的PTFE, 其余大部分仍为可消解的有机质, 需要用 HNO_3 和HF来分解有机质和硅酸盐。在分解过程中由于强氧化性的 HNO_3 和有机质反应会产生大量气体, 使得消解罐内压力增大, 因此, 开始分解时温度不能太高, 以免在高温下高压气体损坏特氟龙内胆, 我们将开始消解的温度设定为130 °C。待大部分有机质被 HNO_3 分解后, 将其蒸干, 再用 HNO_3 于170 °C将有机质完全消解。由于高温下HCl会穿透特氟龙而腐蚀不锈钢套, 我们

表 2 不同滤膜空白值的测定结果

Table 2 Results of blank value for different membrane

元素	两次测定平均值/ng			元素	两次测定平均值/ng		
	聚四氟乙烯滤膜	聚丙烯滤膜	石英滤膜		聚四氟乙烯滤膜	聚丙烯滤膜	石英滤膜
Li	0.00	0.50	1.6	Ce	2.00	149	2.10
Sc	<DL	0.50	0.5	Pr	0.19	13.2	0.23
V	<DL	<DL	1.3	Nd	0.53	36.9	0.86
Cr	49.9	187	169	Sm	0.10	3.19	0.19
Co	1.27	1.30	4.7	Eu	0.06	0.56	0.04
Ni	22.4	73.5	62.4	Gd	0.08	1.23	0.15
Cu	51.8	43.9	48.0	Tb	0.14	0.12	0.03
Zn	57.0	139	291	Dy	0.36	0.19	0.14
Ga	0.48	1.03	0.89	Ho	0.06	0.03	0.04
Ge	0.09	0.11	0.23	Er	0.19	0.14	0.08
As	33.1	16.6	2.68	Tm	0.04	0.01	0.01
Rb	2.36	2.40	5.51	Yb	0.11	0.06	0.05
Sr	6.51	16.7	21.0	Lu	0.03	0.01	0.02
Y	0.68	0.62	1.17	Hf	0.21	0.09	0.14
Zr	4.05	3.41	5.09	Ta	0.30	0.12	0.43
Nb	0.80	0.28	0.61	W	18.2	0.50	1.44
Mo	4.72	1.91	5.21	Tl	0.07	0.43	0.90
Ag	0.62	0.12	0.52	Pb	39.3	13.1	28.8
Cd	2.90	0.70	0.78	Bi	0.43	0.34	0.97
In	0.34	0.07	0.07	Th	0.30	6.66	0.29
Sn	58.8	2.87	2.35	U	0.20	0.28	0.33
Sb	9.78	2.90	18.7	Rh	0.013		0.072
Cs	0.17	0.07	0.18	Pd	0.004		0.11
Ba	40.5	21.3	75.4	Pt	0.004		0.11
La	0.92	111	1.19	Au	0.11		0.12

在最后蒸干时加入 HCl 使铂族元素和 Au 在王水介质下被完全分解。

2.3 干扰元素的分离

由于 Cu、Ni、Cd、Zr、Hf 等元素在 ICP-MS 测定过程中强烈干扰铂族元素的测定,因此,对于低含量铂族元素的测定必须将其与基体元素和干扰元素分离后测定才能得到准确的结果。Pt、Pd、Rh 等铂族元素以及 Re、Au 在 HCl 介质中形成络阴离子,可以通过阳离子交换柱,而 Cu、Ni、Cd 以及基体元素则被吸附, P507 萃淋树脂则可以强烈吸附 Zr 和 Hf。将样品溶液通过混合交换柱后即可去除大部分基体元素和干扰元素^[13]。

2.4 内标的选择

在一般地质样品的微量元素分析中,通常采用 Rh、In、Tl、Re 等元素为内标元素,因为这些元素在

地质样品中含量极低。然而在大气颗粒物样品中,这些元素均为目标元素,不能作为内标元素。大气颗粒物样品中的铂族元素组成主要为 Pt、Pd、Rh 这三个元素, Ir 的含量极低,因此,本研究中采用 Ir 作为内标元素。因本实验的样品量少,最后用于测定的溶液仅 1 mL 左右,准确定容很困难,我们选择在实验的开始阶段就加入内标元素,在混合离子交换柱分离富集过程中, Ir 与其他铂族元素一样形成络阴离子而全部通过交换柱,回收率相同,这样在实验过程中损失及样品溶液的体积均不影响测定结果。

2.5 方法检出限

按样品前处理同样程序处理 6 份全流程空白,测定结果见表 3。其绝对浓度值 3 倍标准偏差除以称样量(按 10 mg 样品量计算),即为方法的检出限。由表 3 可以看出,大部分元素检出限极低,但 Cr、Ni、Zn、Ba 等几个元素的空白值相对较高,可能是由于滤膜中这几个元素容易被污染的原因。但

表 3 全流程空白值及检出限

Table 3 Blank level and detection limits

元素	平均值 (n=6)	检出限 /($\mu\text{g/g}$)	元素	平均值 (n=6)	检出限 /($\mu\text{g/g}$)
Li	0.15	0.09	Ce	0.20	0.11
Be	0.01	0.01	Pr	0.019	0.012
Sc	0.83	0.72	Nd	0.072	0.040
V	0.85	0.55	Sm	0.013	0.009
Cr	25.1	4.47	Eu	0.004	0.001
Co	0.93	1.82	Gd	0.012	0.006
Ni	11.4	7.69	Tb	0.001	0.001
Cu	4.05	1.93	Dy	0.007	0.004
Zn	43.8	26.2	Ho	0.003	0.001
Ga	0.12	0.084	Er	0.005	0.003
Ge	0.01	0.008	Tm	0.001	0.001
As	1.51	1.23	Yb	0.004	0.003
Rb	0.22	0.079	Lu	0.001	0.001
Sr	0.82	0.34	Hf	0.009	0.005
Y	0.054	0.030	Ta	0.34	0.78
Zr	0.28	0.12	W	4.95	8.31
Nb	0.86	1.85	Tl	0.002	0.001
Mo	1.00	0.79	Pb	0.55	0.12
Ag	0.16	0.15	Bi	0.18	0.05
Cd	0.12	0.079	Th	0.10	0.11
In	0.054	0.12	U	0.023	0.020
Sn	0.86	0.42	Rh	0.007 9	0.007 7
Sb	1.48	3.34	Pd	0.001 1	0.000 4
Cs	0.008	0.003	Pt	0.000 5	0.000 3
Ba	8.20	5.06	Au	0.014 6	0.009 3
La	0.10	0.060	Re	0.000 5	0.000 2

实际样品中这几个元素的含量均大大高于检出限,对测定结果基本上没有影响。

表 4 BCR-723 中微量元素,铂族元素、Re、Au 及实际样品 PM₁₀的测定结果

Table 4 Results of trace elements, platinum group elements, Re and Au for BCR-723 and a sample of PM₁₀ ng/g

元素	测定值	报道值*	样品	元素	测定值	报道值*	样品
Li	19.1±0.54		13.7	Ce	31.2±0.43	34.1~97.064	18.2
Be	1.2±0.03		0.47	Pr	3.5±0.04		1.85
Sc	6.8±0.09	8.43	3.32	Nd	13.6±0.25	46.1	6.93
V	70.4±0.98		26.8	Sm	3.0±0.05		1.34
Cr	356±8		88.6	Eu	0.6±0.02	1.63	0.27
Co	27.5±0.7	30.7	4.54	Gd	2.7±0.08		1.33
Ni	160±4	148.9	26.7	Tb	0.4±0.01	0.56	0.2
Cu	204±5		5.436	Dy	2.5±0.05		1.12
Zn	1.652±14.1	384~1.850	716	Ho	0.5±0.001		0.24
Ga	8.9±0.07		15.4	Er	1.4±0.02		0.66
Ge	0.7±0.02		7.44	Tm	0.2±0.01		0.09
As	12.5±0.16	26.1	126	Yb	1.3±0.03	1.76	0.6
Rb	68.0±2.0	57.8~77.4	33.4	Lu	0.2±0.01		0.09
Sr	232±3	201~246	125	Hf	2.1±0.21	0.0055~0.861	1.19
Y	14.5±0.09	0.0133~12	6.19	Ta	2.9±0.65	2.38	0.33
Zr	83.2±6.5		43.5	W	82.3±5.4	73	18.6
Nb	10.3±0.21		4.63	Tl	8.6±0.18		3.47
Mo	33.1±1.31		40.6	Pb	935±19	723~918	682
Ag	0.4±0.04	0.007	7.95	Bi	0.65±0.06		13.01
Cd	1.9±0.05	2.16	35.4	Th	5.0±0.15		2.66
In	0.1±0.01		1.71	U	1.8±0.05		1.93
Sn	9.9±1.1		281	Rh	11.5±0.5	12.8	7.82
Sb	26.7±0.28	28.7	87.9	Pd	5.2±0.4	6	65.3
Cs	3.4±0.09	4.7	2.43	Pt	79.2±5.6	81.3	32.5
Ba	399±7	513.2	302	Au	2.2±0.84	10~20.6	175
La	15.5±0.29	15~18	9.21	Re	7.5±0.51	6.65~10.7	206

注: * 数据来源于 http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp。

2.6 标准物质测定结果

为了验证该方法的可靠性,本实验选用 BCR-723(道路扬尘,国际标准物质)做对照分析。目前,国内外还没有大气颗粒物铂族元素的标准物质,BCR-723 基体成分为道路扬尘,与大气颗粒物样品的基体相近,该标样是国际上使用较多的道路扬尘铂族元素标样,但该标样中其他微量元素值较少,报道不多,且误差较大。在本研究中,为克服样品的均匀性及称量带来的误差,BCR-723 的取样量为 50 mg 样品完全溶解后,转移至 50 mL 离心管中并定容至 25 mL,取 5 mL 溶液进行实验(相当于 10 mg 样品量,与实际样品相当),铂族元素的测定值与标准物质参考值基本吻合(表 4),说明本方法是可行的。我们还报道该标样中其他微量元素值以供参考。

3 结 论

本文采用一次封闭溶样等离子体质谱法同时测定了大气颗粒物中的微量元素、稀有分散元素及铂族元素。方法简便、快速、检出限低,结果可靠,可以满足大气颗粒物中这些元素的测定。实际样品结果表明,大气颗粒物中的稀有分散元素 Ge、Cd、In、Tl、Bi、Re、Au 及铂族元素含量大大高于土壤的背景值^[14],是研究大气颗粒物源区的有效示踪剂。由于本实验采用的滤膜含有大量的有机质,有必要进一步实验选择空白值低、较纯的特氟龙滤膜进行采样。

参 考 文 献

- [1] 文字博,杨忠芳,夏学齐,等. 黑龙江省松嫩平原南部大气颗粒物地球化学特征及来源解析[J]. 现代地质, 2010, 24(4): 807-815.
- [2] Abrahams P W. Soils: Their implications to human health[J]. Science of the Total Environment, 2002, 291(1): 1-32.
- [3] 张澍,李晓林,宋伟民. 058 汽车尾气中含铂颗粒物对健康的影响[J]. 国外医学(卫生学分册), 2005, 32(4): 206-209.
- [4] Ravindra K, Benes L, Van Grieken R. Platinum group elements in the environment and their health risk[J]. Science of the Total Environment, 2004, 318(1): 1-43.
- [5] Shendell D G, Naeher L P. A pilot study to assess ground-level ambient air concentrations of fine particles and carbon monoxide in urban Guatemala[J]. Environment International, 2002, 28(5): 375-382.
- [6] 刘艳秋,韩成哲,金丽灿,等. 图们市大气颗粒物中重金属含量及分布特征[J]. 中国环境监测, 2009(2): 63-66.
- [7] 朱奕,葛飞,许雄飞. 微波消解 ICP-OES 法同时测定总悬浮颗粒物中多种重金属[J]. 环境科学导刊, 2013, 32(2): 112-115.
- [8] 张帆,成海容,王祖武,等. 武汉大气 PM_{2.5} 中微量元素的污染特征和来源分析[J]. 武汉大学学报(工学版), 2012, 45(6): 757-761.
- [9] 杨永兴,李晓林,李玉兰,等. 阳离子交换树脂分离电感耦合等离子体质谱法测定空气颗粒物中铂族元素[J]. 分析化学, 2009, 37

- (3): 437-440.
- [10] Zereini F, Alsenz H, Wiseman C L S, *et al.* Platinum group elements(Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural *vs.* urban areas of Germany: concentrations and spatial patterns of distribution[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 416: 261-268.
- [11] Morton-Bermea O, Amador-Muñoz O, Martínez-Trejo L, *et al.* Platinum in PM_{2.5} of the metropolitan area of Mexico City[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2014, 36(5): 987-994.
- [12] Pan S, Sun Y, Zhang G, *et al.* Spatial distributions and characteristics of platinum group elements(PGEs) in urban dusts from China and India [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 128: 153-157.
- [13] Qi L, Zhou M F, Wang C Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(10): 1335-1339.
- [14] 鄢明才, 顾铁新, 迟清华, 等. 中国土壤化学元素丰度与表生地球化学特征[J]. *物探与化探*, 1997, 21(3): 161-167.

Determination of Trace Elements and Platinum Group Elements in Airborne Particulate Matter by Using Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry

ZHANG Yong¹, CHEN Zhuo^{1 2}, QI Liang³, DONG Xian¹

(1. College of Chemistry and Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. Guiyang key Laboratory of Atmospheric Fine Particles and Air Pollution Chemistry, Guiyang 550001, China;

3. State Key Lab of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;)

Abstract: Determination of trace elements and platinum group elements(PGE) in atmospheric particle is very difficult, because of low sample mass(5 ~ 10 milligram) and interference of Cu, Ni, Cd, Zr and Hf to PGE. In this study, HF and HNO₃ were used to digest samples with Teflon-stainless steel pressure bombs. About 1/4 of the digested solution was used for determination of trace elements by ICP-MS using Ir as an internal standard. The remaining solution was passed through an ion exchange column containing 50W-X8 cation exchange resin and P507 extraction chromatograph resin to remove interference elements. The passed solution was used for determination of Pt, Pd, Rh, Re and Au by ICP-MS using Ir as internal standard. The proposed method can be used for measuring trace elements and PGE in a single sample preparation. Results of international certified reference material agree well with the certified(or reported) values.

Key words: ICP-MS; trace element; Platinum group element; atmospheric particle