

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

杨永兴^{1,2} 李晓林^{*1} 李玉兰¹ 谈明光¹ 陆文忠¹ 张桂林¹ 李燕¹

¹(中国科学院上海应用物理研究所核分析研究室, 上海 201800)

²(中国赛宝实验室可靠性研究分析中心, 苏州 215011)

摘要 用 Dowex AG50W-X8 阳离子交换树脂分离空气颗粒物中 Pt、Pd、Rh 测定的干扰元素 Cu、Ga、Hf、Pb、Rb、Sr、Y。模拟标准液实验确定出 Dowex AG50W-X8 阳离子交换树脂分离流程的最佳条件: 上柱 HCl 浓度为 0.8 mol/L, 树脂柱床高为 4 cm, 洗脱速率为 1 mL/min。铂族元素分析的国际标准物质 BCR-723 对照分析表明, Pt、Pd、Rh 的测定值与标准值吻合, 干扰元素 Cu、Ga、Pb、Rb、Sr、Y 的分离效率均大于 94%, 这表明所建立的 Dowex AG50W-X8 阳离子交换树脂分离流程是可靠的。

关键词 电感耦合等离子体质谱, 阳离子交换树脂, 铂族元素, 空气颗粒物

1 引言

为了减少汽车尾气中 CO、NO_x 和碳氢化合物对环境的危害, 含有铂、钯、铑的三元催化转化器被广泛安装到汽车上。然而这种三元催化转化器在使用过程中, 由于受到加热、化学反应或机械磨损, 金属 Pt、Pd、Rh 会以微小颗粒的形式排放到大气环境中, 从而产生新的重金属污染^[1]。已有研究表明, 铂族金属元素会对人体健康产生危害^[2], 因此, 必须重视这种新型的铂族金属大气污染。由于铂族元素会在环境中不断的积累, 这就要求准确地测定环境中的铂族元素浓度, 从而判断其对环境的污染程度。

环境样品基体复杂, 准确测定环境样品中痕量、超痕量的铂族元素是一项具有挑战性的工作^[3,4]。目前环境样品中铂族元素分析最常用方法有: 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 和石墨炉原子吸收光谱法, 其中 ICP-MS 在环境样品铂族元素分析中发挥了十分重要的作用^[5]。空气颗粒物中 Pt、Pd、Rh 的 ICP-MS 分析存在多种干扰^[6], 采用数学校正法可消除 Hf 对于 Pt 元素分析的干扰, 获得准确结果。由于干扰严重, 为获得 Rh 和 Pd 的准确分析结果, 就必须采用化学分离方法, 将干扰元素分与目标元素分离。

本实验采用 Dowex AG50W-X8 阳离子交换树脂分离, ICP-MS 测定 Pt、Pd、Rh 中的干扰元素, 测定了铂族元素回收率和干扰元素分离效率, 并与国际标准参考物质 BCR-723 对照分析, 证明了本方法可有效地消除铂族元素在 ICP-MS 测定中的干扰, 适用于环境颗粒物样品中 Pt、Pd、Rh 的快速测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

X-7 型电感耦合等离子体质谱仪 (美国热电公司); Ethos-320 高压密闭微波消解系统 (意大利 Milestone 公司); A-10 型 Milli-Q 超纯水装置 (美国 Millipore 公司); 远红外耐酸碱控温电炉 (上海); 微型离子交换柱 ($L = 6\text{ cm}$, $\Phi = 4\text{ mm}$, 下有玻璃砂片, 上有储液槽)。HNO₃ (67%), HF (40%) 均为超纯级, HCl (37%) 为电子级; In 和 Ir 内标 (美国 SPEX 公司, 1000 mg/L); Pt、Pd、Rh 单元素标准溶液 (美国 SPEX 公司, 1000 mg/L); Cu、Ga、Hf、Pb、Rb、Sr、Y 单元素标准溶液 (国家标准物质, 1000 mg/L); BCR-723 铂族元素国际标准物质 (欧盟联合研究中心标准物质测试研究所, 比利时); Dowex AG50W-X8 强酸性阳离子交换树脂。

2008-08-06 收稿; 2008-10-16 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 10775172) 和中国科学院知识创新工程项目 (No. KJCX3. SYW. N3) 资助

* E-mail: lixl@sinap.ac.cn

2.2 实验方法

2.2.1 多元素混合标准溶液 根据空气颗粒物中 Pt、Pd、Rh 和其主要干扰元素 Cu、Ga、Hf、Pb、Rb、Sr、Y 的大致含量,配制多元素混合标准溶液(Pt/Pd/Rh 5 $\mu\text{g/L}$, Cu/Pb 100 $\mu\text{g/L}$, Sr/Y/Hf 20 $\mu\text{g/L}$ 和 Rb/Ga 10 $\mu\text{g/L}$)。通过对上面溶液进行树脂分离分析,得到最佳流程条件。

2.2.2 树脂处理及装柱 用 4 mol/L HCl 浸泡 Dowex AG50W-X₈ 阳离子交换树脂 1 d,将树脂转化成 H⁺ 型。采用灌浆法装柱,交换柱上端盖玻璃纤维,装柱后用与上柱液相同浓度的 HCl 溶液平衡树脂。

2.2.3 实验操作 分别取不同浓度 HCl 介质的 Pt、Pd、Rh 及干扰元素混合标准溶液 1 mL 作为上柱液,用相应浓度 HCl 淋洗树脂,收集流出液,测定流出液中 Pt、Pd、Rh 及 Cu、Ga、Hf、Pb、Rb、Sr、Y 元素含量,分别计算回收率和干扰元素分离效率。然后用 50 mL 4 mol/L HCl 对树脂进行洗脱处理,洗脱后的树脂可以重复使用。收集流出液冷冻保存,备 ICP-MS 测定用。

2.2.4 样品处理步骤 BCR-723(道路扬尘, Road dust) 是环境样品 Pt、Pd、Rh 分析质量控制的国际标准物质。采用 BCR-723 对 Dowex AG50W-X₈ 阳离子交换树脂流程进行可靠性验证。其酸消解处理步骤:(1)准确称取 8 份 BCR-723 样,每份 180 mg,转移至 PTFE 高压密封消解罐内,每份样内加入 8 mL 王水和 1 mL 浓 HF;(2)将样品罐放入 Ethos-320 高压密闭微波消解系统,分两步消解:微波功率 800 W, 180 $^{\circ}\text{C}$,消解 15 min;900 W, 190 $^{\circ}\text{C}$,消解 20 min;(3)待高压密封消解罐冷却,转移样品溶液至 PTFE 烧杯,蒸发至干,加入 2 mL 浓 HCl 蒸发至干,如此反复 3 次,确保赶尽 HF,用 0.8 mol/L HCl 定容至 10 mL;(4)将样品液过 Dowex AG50W-X₈ 阳离子交换柱,分离干扰元素,最后收集液用于 ICP-MS 仪器分析。

3 结果与讨论

3.1 仪器工作条件优化

用 1 $\mu\text{g/L}$ 多元素混合标准溶液(Tune solution)对仪器的工作参数进行调节。通过调节雾化器流速、射频发生器 RF 的正向功率等仪器工作参数,使⁹Be、⁵⁹Co、¹¹⁵In、²⁰⁸Pb、²³⁸U 的实时检测信号灵敏度和稳定性达到最佳状态,仪器最佳工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 Instrumental operating conditions and parameters of ICP-MS

辅助气流速 Auxiliary gas flow (L/min)	0.85	样品提升率 Sample uptake rate (mL/min)	0.8
雾化器流速 Nebulizer gas flow (L/min)	0.85	积分时间 Dwell time (ms)	10
冷却气流速 Cool gas flow (L/min)	13.5	重复次数 Runs/Replicates	3
等离子体功率 Plasma power (W)	1150	扫描方式 Acquisition mode	跳峰 Jump peak
单峰采样点数 Points per peak	3	内标 Internal standard	¹⁹¹ Ir、 ¹¹⁵ In

3.2 阳离子交换树脂最佳交换条件

3.2.1 HCl 浓度的选择 分别配制 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 2.0 mol/L HCl 介质混合标准溶液,通过比较不同酸浓度条件下铂族元素回收率和干扰元素的分离效率,选取最佳上柱酸浓度。铂族元素回收率和干扰元素的分离效率见图 1,实验选取 0.8 mol/L HCl 作为最佳上柱酸浓度。

3.2.2 树脂高度选取 在最佳 HCl 浓度条件下,分别选取树脂柱床高度为 3、4 和 5 cm,对多元素混合标准溶液进行离子交换处理,通过对流出液 ICP-MS 分析,得到树脂装柱高度与铂族元素回收率关系。结果表明,在柱床高为 4 和 5 cm 时 Pt、Pd、Rh 的回收率均大于 90%,实验中选用的树脂柱床高度为 4 cm。

3.2.3 流出液最佳流速的选择 上柱溶液流出速率也是影响铂族元素回收率和干扰离子分离效率的重要因素之一。如果流速过快则溶液中的干扰离子可能来不及交换而滞留在溶液中,从而导致干扰元素分离不完全。在上述选定的最佳酸度和树脂柱床高条件下,对不同流速下混合标准溶液中铂族元素回收率和干扰元素分离效率进行了比较。

由不同流速下 Pt、Pd、Rh 的回收实验可知,当流速在 0.5 和 1.0 mL/min 时,它们的回收率均大于 90% (图 3);考虑到干扰元素分离效率与流出液的关系(图 4),当流速为 1.0 mL/min 时,各种干扰元素的分离效率均接近 100%,所以选择 1.0 mL/min 作为最佳树脂流出液流速。

3.2.4 树脂的再生 溶液中的干扰离子流过树脂时会取代树脂上的 H⁺ 而被吸附到树脂上,当树脂上

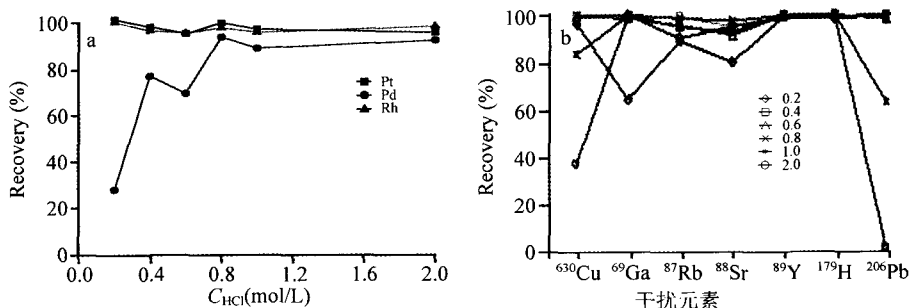


图 1 HCl 浓度对 Pt、Pd、Rh 回收率 (a) 和干扰元素分离效率 (b) 的影响

Fig. 1 Recovery (a) and remove of interference elements (b) for Pt, Pd and Rh with concentrations of HCl

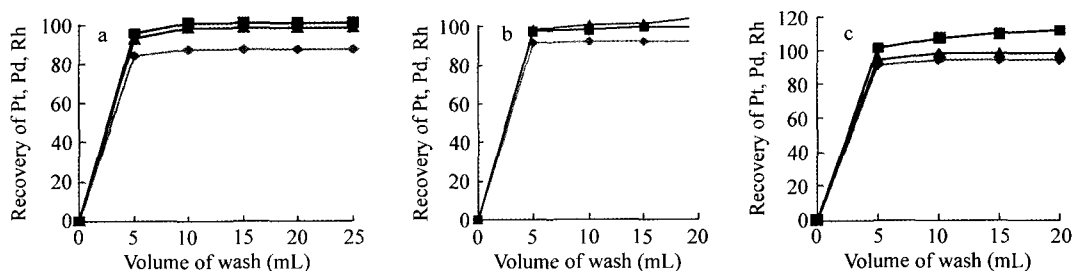


图 2 分离柱树脂高度 3 cm (a)、4 cm (b) 和 5 cm (c) 时铂族元素回收率

Fig. 2 Recovery for Pt, Pd and Rh at the length of 3 cm (a), 4 cm (b) and 5 cm (c) cation-exchange column

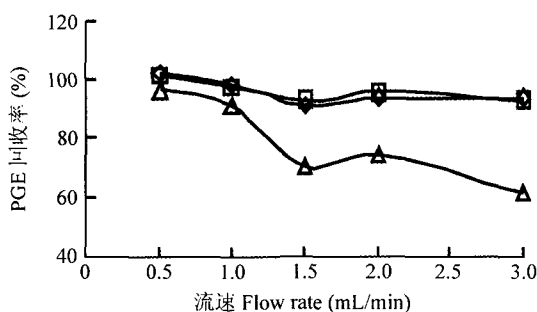


图 3 铂、钯、铑的回收率与流出液流速的关系

Fig. 3 Recovery profiles for Pt, Pd and Rh with different elution rates

(◇) Pt; (□) Rh; (△) Pd.

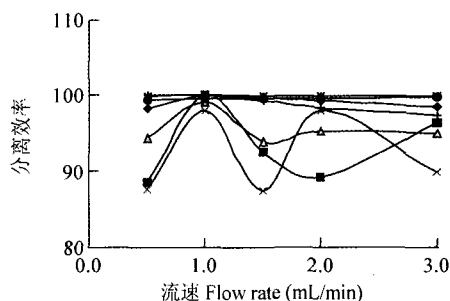


图 4 干扰元素分离效率与流出液的关系

Fig. 4 Remove profiles for interference elements with different elution rates

(●) Cu; (■) Ga; (△) Rb; (×) Sr; (*) Y; (●) Hf; (+) Pb.

的所有 H⁺ 都被干扰阳离子取代后, 必须对树脂进行再生。实验表明, 用 4 mol/L HCl 作洗脱剂, 洗脱剂用量为 50 mL, 即可保证树脂完全再生。

3.3 可靠性验证

为了验证阳离子交换树脂分离方法在实际样品中应用的可靠性, 采用标准物质 BCR-723 对阳离子交换树脂分离流程进行可靠性验证。BCR-723 的基体是隧道内路面扬尘, 它是空气颗粒物和尘土等环境样品中 Pt、Pd、Rh 分析质量控制的国际标准物质^[6]。BCR-723 样品经过高压微波混酸消解后, 进行同样的阳离子树脂分离。8 个 BCR-723 平行样的 Pt、Pd、Rh 测定结果显示 (表 2), 实验测定值与标准值相吻合。另一方面, 除 Hf 外, 8 个 BCR-723 平行样中主要干扰元素 Cu、Ga、Pb、Rb、Sr、Y 的分离效率均大于 94% (表 3), 能够满足分离要求。

尽管干扰元素 Hf 在标准溶液模拟样中分离效率接近 100% (图 4), 但在实际样品 BCR-723 中 Hf 的分离效率极低 (表 3)。这是由于实际样品经过高压混酸消解过程, 浓 HF 可能与样品中的 Hf 元素发生络合反应, 形成一种稳定的氟络阴离子, 因此 Hf 元素不能被阳离子交换树脂分离。已有研究表明在空气颗粒物中 Hf 对 Pt 的影响程度约为 10%, 不可忽视, 但是采用数学校正法, 可简便地扣除 Hf 对 Pt

干扰^[6]。早期的研究工作也证实了这一点^[8]。表 3 中 Pt 数据已用数学校正法扣除了 Hf 的干扰。

表 2 BCR-723 中 Pt, Pd, Rh 的分析结果
Table 2 Determination results of Pt, Pd and Rh for BCR-723

元素 Element	测定值 Found (ng/g, n = 8)	标准值 Standard values (ng/g)
Rh	11.3 ± 0.7	12.8 ± 1.2
Pd	5.5 ± 0.5	6.0 ± 1.8
Pt	82.9 ± 4.5	81.3 ± 3.3

表 3 BCR-723 中铂族元素测定干扰元素的分离效率
Table 3 Remove of interference elements in platinum group elements determination for BCR-723

元素 Element	Cu	Ga	Rb	Sr	Y	Hf	Pb
分离效率 Remove (%, n = 8)	98.6	100.0	99.8	100.0	99.9	0.4	94.0

综上所述,本工作建立的 Dowex AG50W-X₈ 阳离子交换树脂分离流程是可靠的,结合数学校正法,可同时完成环境颗粒物样品中 Pt、Pd、Rh 的准确分析。

References

- Zereini F, Alt F. *Anthropogenic Platinum Group Element Emissions*. Springer Press, 2000: 3 ~ 44
- Zhang Shu(张 澍), Li Xiao-Lin(李晓林), Song Wei-Min(宋伟民). *Chinese J. Oversea Medicine Hygienics Fascicule*. (国外医学卫生学分册), 2005, 32(4): 206 ~ 209
- Zou Hong(邹 洪), Qi Hua(启 华), Gu Xue-Xin(谷学新), Tai Chao(邵 超). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2003, 31(5): 624 ~ 630
- Li Yue-Fang(李月芳), Yao Tan-Dong(姚檀栋), Li Zhen(李 真), Li Zhong-Qin(李忠勤), Liu Ya-Ping(刘亚平), Duan Jian-Ping(段建平). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2007, 35(1): 37 ~ 42
- Bencs L, Ravindra K, Grieken R V. *Spectrochim. Acta Part B*, 2003, 58: 1723 ~ 1755
- Gomez M B, Gomez M M, Palacios M A. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 404: 285 ~ 294
- Zischka M, Schramel P, Muntau H, Rehnert A, Gomez M G, Stojanik B, Wannemaker G, Dams R, Quevauviller P, Maier E A. *Trends Anal. Chem.*, 2002, 21(12): 851 ~ 868
- Yang Yong-Xing(杨永兴), Li Yu-Lan(李玉兰), Tan Ming-Guang(谈明光), Lu Wen-Zhong(陆文忠), Li Xiao-Lin(李晓林), Li Yan(李 燕), Zhang Gui-Lin(张桂林). *Chinese J. Anal. Sci.* (分析科学学报), 2007, 23(3): 249 ~ 252

Determination of Platinum Group Elements in Airborne Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Cation Exchange Resin

YANG Yong-Xing^{1,2}, LI Xiao-Lin¹, LI Yu-Lan¹, TAN Ming-Guang¹, LU Dao-Jun¹, ZHANG Gui-Lin¹, Li Yan¹

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

²(China CEPREI Laboratory Reliability Search and Analysis Center, Suzhou 215011)

Abstract Dowex AG50W-X8 cation exchange resin was used for the separation of interference elements Cu, Ga, Hf, Pb, Rb, Sr, Y in airborne particulate matter in the determination of Pt, Pd and Rh by ICP-MS. Optimal experimental conditions for the cation exchange procedure were examined by simulant sample solutions. The concentration of HCl in sample solution was 0.8 mol/L. The length of cation exchange column was 4 cm. The elution rate of the cation exchange column was 1 mL/min. An international standard material, BCR-723, for the determination of Pt, Pd and Rh was used to evaluate the reliability of the cation exchange procedure. The analytical results of BCR-723 showed that the determination values of Pt, Pd and Rh were in good agreement with those standard values, and the removals of interference elements Cu, Ga, Pb, Rb, Sr and Y were over 94%. This indicated that the Dowex AG50W-X8 cation exchange procedure was reliable.

Keywords Inductively coupled plasma mass spectrometry, cation exchange resin, platinum group elements, airborne particulate matter