

文章编号: 1006 - 446X (2008) 07 - 0044 - 06

汽油中痕量铅的电感耦合等离子体质谱法 同位素比值分析

许佳章¹ 陈建敏¹ 谈明光² 陆文伟³ 刘小立¹
李玉兰² 张桂林² 李 燕²

(1 深圳市慢性病防治院, 广东 深圳 518020

2 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800 3 上海交通大学, 上海 200032)

摘要: 为建立汽油中痕量铅的等离子体质谱的同位素比值分析方法, 考察使用了不同的样品处理手段处理汽油样品。结果表明, $V(\text{HNO}_3) + V(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 10$ 体系萃取汽油, 为汽油中同位素比值分析的最佳方法, 其操作安全简单, 方便快捷, 且灵敏度高, 从而有效保证同位素比值分析的精确度。利用等离子体质谱仪对汽油中痕量铅的实际含量进行了分析, 为配合城市大气铅污染源调查工作提供了一种极为快速简捷、安全有效的手段。

关键词: 汽油; 铅含量; 铅同位素比; 电感耦合等离子体质谱

中图分类号: O 657.63 **文献标识码:** A

汽车尾气已经成为人类健康的一大公害。我国于上世纪 90 年代起开始推行无铅汽油, 北京市、上海市以及广东省都于 1997 年起禁止销售和使用加铅汽油, 2000 年起全国范围内全面禁止销售和使用加铅汽油。然而, 停用加铅汽油多年以来, 作者^[1]前期的工作表明, 上海市大气可吸入颗粒物中铅含量为 167~854 ng/m³, 均值为 515 ng/m³, 仍大大高于国外其他同类城市水平。因此, 进一步控制和提高空气质量, 准确鉴别大气铅污染的来源具有非常重要的意义。在城市大气中, 一般认为机动车尾气是最严重的铅污染来源。推行车用汽油无铅化后, 检测汽油中的铅含量以及铅同位素比组成有利于进一步示踪和评估机动车尾气对城市大气铅污染的影响。

铅在自然界中有 4 种稳定的同位素。²⁰⁴Pb 的半衰期非常长, 以致在地质时标上被认为是稳定的参考同位素; ²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb 和 ²⁰⁸Pb 是铀 (U) 或钍 (Th) 的天然放射系衰变产物。由于放射衰变、地理环境以及人类活动的影响, 铅的同位素比组成具有明显的指纹特征, 用来调查环境介质样品中铅的来源可得到理想的结果^[1-3]。汽油成分复杂, 且具有易燃易爆挥发的特性造成样品前处理一定的困难。电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 同位素比值分析的样品处理可以参照普通的无机元素含量分析的方法。当前, 汽油中铅含量测定法和样品处理方法主要有原子吸收光谱法^[4]、X 射线光谱法^[5]、一氯化碘法^[6]和铬酸盐容量法^[7]等。这些方法中所述的前处理方法对同位素比值分析来说, 主要的缺点是操作周期长, 不能适应大量样品分析的要求, 有的引入其它基体元素对同位素比值测试不利。另外上述的测试方法的元素含量实际分析下限较高, 不能应付无铅汽

收稿日期: 2007 - 12 - 29

基金项目: 深圳市科技计划项目 (医疗卫生类) (项目编号: 200702151)

通讯作者: 陈建敏 (1979-), 女, 博士, 主管技师。研究方向为环境污染以及食品营养等因素与慢性病发生发展的相关性。E-mail: jianminbenben@gmail.com

油中的痕量元素含量分析要求。例如,上海市目前使用的无铅汽油中铅含量已远远低于文献 [4] 的检出下限 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

电感耦合等离子体质谱技术是 20 世纪 80 年代初发展起来的新的分析测试技术。该技术提供了极低的检出限、高的分析精密度,同时提供重要的同位素信息。本文基于电感耦合等离子体质谱技术建立了汽油中痕量铅的同位素比值分析方法,并对汽油的前处理方法进行了探索。在国标铅含量测定法的基础上,考察了油样不经消化,用氧化性的硝酸将油样中的铅提取转入水相后直接引入 ICP - MS 分析,测定铅的同位素比及铅含量。与采用密闭高压微波完全消解油样的分析结果进行比较后发现,使用 $V(\text{HNO}_3) + V(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 10$ 溶液能将汽油样品中的大部分铅萃取到水相中与有机相分离。同时改善了同位素比值分析精度。此外,本文同时利用 ICP - MS 分析了无铅汽油中的痕量铅元素的实际铅含量,为配合大气铅污染的评估进一步提供了必要的数据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Thermo Elemental 型 X - 7 电感耦合等离子体质谱仪; Milestone Ethos 型高压密闭微波消解系统; Millipore A - 10 型 MilliQ 超纯水装置。

硝酸 (67%), 过氧化氢 (30%) 均为 MOS 级, 产自苏州晶瑞化学试剂公司。其中硝酸经双瓶 PFA 亚沸蒸馏器再次蒸馏纯化处理。元素标准溶液使用美国 Spex 公司的 100 mg/L 多元素及单元素标准母液, 使用前用 $18.2 \text{ M}\Omega$ 的超纯水稀释。铅同位素标准溶液采用美国 NIST 标准参考物质 SRM 981。

1.2 样品处理

样品萃取处理: 准确吸取 5 mL 油样于 15 mL 带盖聚丙烯塑料离心管中, 加入 5 mL 一定含量的硝酸水溶液或浓硝酸。轻微至剧烈振荡后静置分层。吸取下层水相溶液准确稀释定容, 上机分析。

油样完全消解: 准确吸取 0.3 mL 油样于微波消解罐中, 加入 5 mL 重蒸过的浓 HNO_3 及 2 mL H_2O_2 , 轻轻振荡混匀后密闭。设置消解程序为 15 min 缓慢升温至 200°C , 在此温度下控温密闭消解 20 min , 冷却后转移定容 30 mL 待测。

1.3 样品测定

使用 1 ng/mL 的多元素混合标准溶液对仪器进行最佳化条件选择, 仪器使用标准模式。使用 NIST 981 配成的 Pb 标准溶液对 ICP - MS 铅同位素比测定的质量歧视效应进行校正, 具体做法为在测量开始和结束时, 以及每两个样品中间测定一次 5 ng/mL 的 NIST 981 Pb 标准溶液^[8-9]。

2 结果与讨论

2.1 ICP - MS 操作条件的选择

等离子体点火稳定后使用 1 ng/mL 的 Spex 多元素混合标准溶液优化调整仪器的离子透镜电压及其它参数, 优化调整后得到平滑的高低质量数灵敏度分布曲线。在此基础上使用 NIST 981 配置的 5 ng/mL Pb 标准溶液进行铅同位素组成测定参数优化, 目的是改善采集的信号精度。数据采集参数主要包括每个选定同位素峰上的采集通道数、采集方式、停留时间、总的积分时间等。在仪器的高灵敏度和低噪声下以及使用最优化的仪器操作条件 (见表 1) 下, 依次测定油样中铅含量以及铅同位素比组成。

表 1 优化的 ICP - MS 仪器的操作条件

Table 1 Optimized experimental conditions and operating parameters of ICP - MS

参 数	条 件	参 数	条 件
雾化器	Microconcentric	灵敏度 / (^{238}U)	$65(\text{M cps} \cdot \text{ppm}^{-1})$
雾化室温度 / $^{\circ}\text{C}$	3	真空度 / mbar^*	3.5×10^{-7}
载气流量 / ($\text{L} \cdot \text{m} \cdot \text{in}^{-1}$)	0.85	扫描模式	Peak - jump
辅助气流量 / ($\text{L} \cdot \text{m} \cdot \text{in}^{-1}$)	0.70	停留时间 / s	5.0
冷却气流量 / ($\text{L} \cdot \text{m} \cdot \text{in}^{-1}$)	13.5	通道数	3
功率 / W	1350	采集次数	1500
进样量 / ($\text{mL} \cdot \text{m} \cdot \text{in}^{-1}$)	0.8	采集时间 / s	99
分辨率	standard	测量次数	3

* 我国法定单位为 Pa, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$.

2.2 不同前处理效果比较

2.2.1 微波消解系统消解 汽油组成复杂, 含有多种烷基烃、芳香烃、硫、磷和其它金属元素。此外, 汽油是易燃品, 而且汽油蒸气容易引起突然起火。因此, 汽油的消解较为困难。传统的前处理方法有萃取法^[4, 6-7]、乳化法^[5]、化学试剂法^[3]等。这些处理方法存在的普遍问题是大量引入其它试剂以及操作复杂。密闭高压微波消解系统具有快速、完全和无挥发性元素损失等优点, 近年来其应用越来越广泛。考虑到汽油的高挥发性和 ICP - MS 仪器的高灵敏度, 本实验各个油样采用较低的取样量, 温控下缓慢升温到 200°C 后再控温消解 20 min , 得到的消解液无色澄清, 均匀透明。泄压转移定容 30 mL 以降低溶液酸度, 振荡不出现乳浊或油水分层现象, 表明消解效果理想, 较高的稀释倍数正好匹配 ICP - MS 的高灵敏度。

2.2.2 氧化性酸萃取 作为燃烧抗爆剂, 加铅汽油中常见的是加入四乙基铅, 但在汽油中还会存在铅的其它的有机形态。有机态铅较不稳定, 一些氧化剂, 如硝酸、碘等, 能有效地将油样中的有机铅破坏成无机离子形式。因此, 使用氧化剂直接萃取分析油样的铅总量及铅的同位素比组成无论是对加铅汽油还是对无铅汽油都是有效的。本实验准确移取 5 mL 油样, 在参照文献 [3, 4, 7] 的基础上简化操作步骤, 考察了使用不同含量的等体积 HNO_3 对油样中铅的萃取效果。

(1) 直接浓 HNO_3 萃取, 在 5 mL 油样中加入 5 mL 高纯浓 HNO_3 , 振荡萃取, 反应剧烈, 离心管发烫, 有大量气泡生成, 油水界面处产生一层黑色有机物炭化悬浮物, 造成分离困难。

(2) $V(\text{HNO}_3) + V(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 1$ 溶液萃取, 振荡萃取时反应较为温和, 离心管壁微微发热, 只有 0 柴油样品仍有少量灰黑色悬浊。

(3) $V(\text{HNO}_3) + V(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 10$ 溶液预热萃取, 振荡萃取时反应更为温和, 各个样品均不出现明显有机物炭化现象。油样控制相同的振荡萃取反应时间 (约 15 min)。经上述方法处理后, 静置分层, 定量吸取部分下层水溶液, 用去离子水直接稀释后溶液清澈透明, 均匀澄清, 可直接上机测定铅含量及铅同位素比组成。

2.3 油样中的铅含量

ICP - MS 测定铅的灵敏度很高, 检出限实验采用 $V(\text{HNO}_3) + V(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 10$ 溶液, 其中 HNO_3 经纯化, H_2O 为去离子水。取 10 次重复测定的 3 倍含量标准偏差值为检出限, 各同位素数均可达到 2 pg/mL 水平。由于找不到合适的标准物质, 本实验采用加标回收进行分析的质量控制, 定量内标元素采用 5 ng/mL 的 Tl 溶液, 通过使用三通在线加入。随机选择一种油样 (90 汽

油), 平行 3 份。粗测估计该样品铅含量后, 使用微量移液器定量吸取一定体积的 $1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的单一元素 Pb 标准溶液, 成线性关系分别加入到两份样品中。然后, 相同步骤操作, 在微波消解系统完全消解下实验测得标准加入曲线线性很好 (见表 2), 加标回收率分别为 96.3% 及 98.8%。此外, 为比较酸提取的效果, 实验时直接酸提取的样品与微波完全消解的样品一同上机分析。实验表明, 使用 $V(\text{HNO}_3) + V(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 10$ 溶液就能将油样中的铅大部分萃取到稀 HNO_3 水相中 (萃取率 49% ~ 66%)。

表 2 油样的铅含量

Table 2 The content of gasoline samples

单位: ng/mL

油样标号	微波消解	加标量	回收率 /%	$V(\text{HNO}_3) + V(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 10$	萃取效率 /%
				萃取	
90#汽油	21.0 ± 0.2			10.4	49
90#汽油	40.3 ± 0.2	20.0	96.5		
90#汽油	60.5 ± 0.3	40.0	98.8		
93#汽油	14.3 ± 0.2			9.5	66
0#柴油	994.0 ± 11.0			588.0	59
未知 1	14.6 ± 0.2			8.2	56
未知 2	113.0 ± 3.0			71.0	63

2.4 不同处理方法对同位素比值分析的影响

不同的样品处理方法对于油样中无机元素的定量分析, 效果不同。完全消化样品的分析结果含量最高, 样品回收率也最好 (见表 2)。使用硝酸直接萃取处理时, 分析结果有不同程度的偏差, 说明萃取效率无法达到百分之百。实验测得的油样萃取效率与萃取液所用的硝酸含量相关, $V(\text{HNO}_3) + V(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 1$ 的萃取效率要高于 $V(\text{HNO}_3) + V(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 10$ 。但是, 由于同位素比值分析的精确度主要是与各同位素信号的强度密切相关, 而铅各同位素由于其质量大、同位素间的相对质量差较小, 外界条件的变化对其组成的影响很小, 因此样品中的元素含量实得率并不会影响铅的各个同位素在溶液中的分配, 只要各同位素信号能保持一定的强度, 一定的灵敏度, 比值分析结果是基本相同的。同位素比值分析结果见表 3。无铅汽油铅含量较低, 使用微波消解系统稀释倍数较大, 导致了上机分析溶液中其含量较低, 影响分析的精度。从表 3 中可见, 不同的样品处理方法其同位素比值分析的精度是不同的。萃取液的分析精度优于消解液的, 稀酸萃取液优于浓酸。这也可能与样品溶液中的固体溶解总量和酸度有关, 它们直接影响整个进样系统的 flick 效应。此外, 作者也推测氧化性酸在消化或萃取过程中对有机分子破坏的不彻底性, 造成少量的部分短链有机物在油水分离的萃取过程中进入水溶液, 给等离子体炬带来噪声。而温和的稀酸萃取液萃取效率并不高 (见表 2), 但对汽油的氧化能力也不高, 因而能改善同位素比值的测试精度。实验中注意到稀酸萃取溶液的铅的本底空白值不高, 这同时能改善扣除空白后的实际测得精度。从同位素比值分析的精度考虑出发, 采用稀酸萃取的方法有利于汽油中铅同位素比值分析精度的改善, 从而得到更准确更合理的数据。此外, 直接酸萃取法操作简单, 灵敏度高, 萃取液稀释倍数相对较小, 从而可以保证得到合适的样品含量以利于同位素比值分析, 并避免相对繁琐的油样微波密闭高压完全消解操作。

表 3 油样同位素比值分析结果
Table 3 Lead isotope ratios of gasoline samples

油样 标号	微波消解		$V(\text{HNO}_3) + V(\text{H}_2\text{O})$ = 1+1		$V(\text{HNO}_3) + V(\text{H}_2\text{O})$ = 1+10	
	$n(^{207}\text{Pb}) /$ $n(^{206}\text{Pb})$	$n(^{208}\text{Pb}) /$ $n(^{206}\text{Pb})$	$n(^{207}\text{Pb}) /$ $n(^{206}\text{Pb})$	$n(^{208}\text{Pb}) /$ $n(^{206}\text{Pb})$	$n(^{207}\text{Pb}) /$ $n(^{206}\text{Pb})$	$n(^{208}\text{Pb}) /$ $n(^{206}\text{Pb})$
	90 [#]	0.862 ± 0.012	2.108 ± 0.015	0.866 ± 0.016	2.105 ± 0.017	0.865 ± 0.002
93 [#]	0.870 ± 0.007	2.111 ± 0.016	0.868 ± 0.008	2.110 ± 0.009	0.870 ± 0.003	2.109 ± 0.004
0 [#]	0.881 ± 0.001	2.141 ± 0.004	0.876 ± 0.005	2.151 ± 0.005	0.880 ± 0.001	2.145 ± 0.002
未知 1	0.876 ± 0.003	2.110 ± 0.007	0.872 ± 0.007	2.112 ± 0.010	0.873 ± 0.003	2.113 ± 0.004
未知 2	0.875 ± 0.002	2.110 ± 0.003	0.875 ± 0.003	2.118 ± 0.008	0.875 ± 0.001	2.111 ± 0.003

由于²³⁸U、²³⁵U、²³²Th的衰变最终子体均为Pb的同位素,因此用铅的同位素比组成来测定地质事件的年龄和进行同位素示踪具有特别的优越性^[10]。据HUST^[11]报道自然界中铅的含量在烃类化合物中通常为在十亿分之一量级,与地质样品岩石体系中的铅一样,同样受地质事件演化历史和物质源区多重条件制约,同样可以用来追索原体系的地球化学特征与演化历史。表2及表3中未知1样品为普通交通车上采集来的汽油样品,未知2样品为2001年上海市环境检测中心提供的上海市市售汽油。根据所测得铅含量及同位素比组成数据,未知1样品与市售93[#]汽油中的铅同位素比值基本吻合,样品铅含量也接近,因此可以判断该交通车使用的为93[#]汽油。未知2样品为上海市环境检测中心提供的几年前的市售93[#]汽油,其油样中铅含量相对较高,但两者铅同位素比组成也基本相同,进一步验证了铅同位素比具有明显的指纹特征,可以用来示踪铅污染来源。而几年中市售无铅汽油油样中铅的含量下降了将近一个数量级,已经与烃类化合物本底水平十分接近,表明了炼油厂其工艺上的明显进步。通过简单的二元混合模型计算^[11],汽车尾气对上海市大气铅污染的贡献范围为16%~27%。考虑到0[#]柴油样品铅含量仍然与加铅汽油铅含量在数量级上相当,并且0[#]柴油的市场份额占总量的一半以上^[9],因此,汽车尾气对城市大气铅污染的贡献仍不可小视。

四乙基铅(Tetraethyllead,简称TEL)是1921年发现的优良抗爆剂,1923年开始在车用汽油中使用。据王婉等^[12]及CHUNGWONG^[13]等报道,中国使用的抗爆剂四乙基铅全部依赖进口,其矿石原产自澳大利亚, $n(^{207}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ 比值为高值,该值以大于0.909为特征。而中国相对富钍贫铀的环境,该比值一般处于低值,因此,加铅汽油铅的同位素组成与无铅汽油明显不同。测定铅的同位素比组成,可以快速并准确地鉴别是否为无铅汽油。

参考文献:

- [1] ZHENG J, TAN M G, SHIBATA Y, et al Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM₁₀ fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded gasoline [J]. Atmos Environ, 2004, 38: 1191-1200.
- [2] MUKAI H, TANAKA A, FUJII T, et al Regional characteristics of sulphur and lead isotope ratios in the atmosphere

- at several Chinese urban sites [J]. *Environ Sci Technol* 2001, 35 (8): 1064 - 1071
- [3] MUKAIH, FURUTA N, FUJII T, et al. Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes [J]. *Environ Sci Technol* 1993, 27 (10): 1347 - 1356
- [4] 国家标准局. GB 8020 - 87 汽油铅含量测定法 (原子吸收光谱法) [S].
- [5] 国家标准局. GB 8925 - 88 X 射线光谱法 [S].
- [6] 国家标准局. GB 11127 - 89 汽油铅含量测定法 (一氯化碘法) [S].
- [7] 国家标准局. GB 6535 - 86 汽油铅含量测定法 (铬酸盐容量法) [S].
- [8] 陈建敏, 谈明光, 陆文伟, 等. 电感耦合等离子体质谱法分析水泥样品中的铅同位素比值研究 [J]. *分析化学*, 2005, 33: 943 - 946
- [9] CHEN JM, TAN M G, LI Y L, et al. A lead isotope record of Shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline [J]. *Atmos Environ* 2005, 39: 1245 - 1253.
- [10] CUMMING G L, RICHARDS JR. Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth [J]. *Earth Plan Sci Lett* 1975, 28: 155 - 171
- [11] HUST R W. Lead isotopes as age - sensitive genetic markers in hydrocarbons, kerogens, crude oils, and unleaded gasoline [J]. *Environ Geosci* 2002, 9 (1): 1 - 7.
- [12] 王婉, 刘咸德, 鲁毅强, 等. 北京冬季大气颗粒物中铅的同位素丰度比的测定和来源研究 [J]. *质谱学报*, 2002, 23 (1): 21 - 29.
- [13] CHUNGWONG C S, LIXIANGDONG. Pb contamination and isotopic composition of urban soils in Hong Kong [J]. *Sci Total Environ*, 2004, 319: 185 - 195.

Measurements of Isotope Ratio of Trace Lead in Gasoline Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

XU Jiazhang, CHEN Jianmin, TAN Mingguang,

LU Wenwei, LIU Xiaoli, LI Yulan, ZHANG Guilin, LI Yan

(1. Shenzhen Chronic Disease Control Center, Guangdong, Shenzhen, 518020, China

2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

3. Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200032, China)

Abstract The pretreatment method of gasoline samples for trace lead concentration and lead isotope ratio determination by inductively coupled plasma mass spectrometry was studied. The result showed that the use of 1:10 nitric acid as extraction solvent is best suitable for the precise isotope ratio measurement, which has the advantage of handling convenience and highly sensitivity. The proposed method was also successfully applied to the determination of lead concentration in gasoline, avoiding the time-consuming microwave digestion. Thus, it provides an applicable and ideal tool for trace the atmospheric lead pollution sources in urban cities.

Key words gasoline; lead content; lead isotope ratio; inductively coupled plasma mass spectrometry