

同位素稀释电感耦合等离子体质谱法分析降尘中铂族元素

朱燕^{1,2} 李晓林^{*1} 李玉兰¹ 高松³ 徐崎⁴ 汪正² 谈明光¹ 李燕¹

¹(中国科学院上海应用物理研究所,上海 201800) ²(中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050)

³(上海市环境检测中心,上海 200030) ⁴(上海市普陀区环境监测站,上海 200062)

摘 要 选取¹⁹⁵Pt 和¹⁰⁸Pd 为待测同位素,¹⁹⁶Pt 和¹⁰⁵Pd 为富集同位素,同位素稀释电感耦合等离子质谱法(ID-ICP-MS)测定降尘样品中¹⁹⁵Pt/¹⁹⁶Pt 和¹⁰⁸Pd/¹⁰⁵Pd 比值,分析样品中 Pt 和 Pd 含量。利用 Dowex AG50W-8 阳离子交换和 N-苯甲酰-N-苯基羟胺(BPHA)溶剂萃取法消除干扰。研究了影响同位素比值准确测定的因素,校正 Pt 和 Pd 质量歧视效应,确定了最佳同位素稀释比。标准参考物质对照分析表明,实验建立的 ID-ICP-MS 方法可靠。对上海城区降尘中 Pt 和 Pd 测定发现,上海城区降尘中铂族元素的显著特征是 Pd 含量高于 Pt 含量,Pt 和 Pd 含量呈线性正相关。

关键词 同位素稀释; 电感耦合等离子质谱; 铂族元素; 降尘

1 引 言

铂族元素(PGEs)在机动车三元催化转化器中的广泛使用导致其在环境中含量不断增加^[1]。PGEs 对人类健康和环境具有潜在的危害,它的许多化合物是引起鼻炎、结膜炎、哮喘和荨麻疹的过敏原,甚至能抑制和破坏 DNA 的合成^[2]。上海自 2003 年起新车实行机动车欧 II 排放标准(2008 年实行欧 III 标准),含 Pt-Pd-Rh 的三元催化转换器在上海机动车辆中广泛使用。

铂族元素独特的化学性质和极低的环境含量使准确测定难度较大。目前,铂族元素分析常用方法有:电感耦合等离子质谱(ICP-MS)、中子活化分析(NAA)、全反射 X 射线(TXRF)、吸附溶出伏安法(ASV)、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等,其中 ICP-MS 在环境中铂族元素分析发挥了重要作用^[3~5]。同位素稀释电感耦合等离子质谱法结合了同位素稀释法的绝对分析及前处理待测元素损失对结果无影响的特点和 ICP-MS 高灵敏度、低检出限等优点,已被应用于大气颗粒物及地矿等中铂族元素分析^[6~9]。道路降尘作为城市环境中颗粒物的一种富集体,因靠近公路,受汽车尾气排放出的铂族元素影响更为明显。铂族元素在环境中不断累积,为判断污染程度,需准确测定其在道路降尘中的含量。道路降尘中铂族元素的同位素稀释电感耦合等离子质谱法分析尚未见报道。本实验研究了降尘的前处理方法和同位素稀释质谱中铂族元素的干扰消除方法,建立了测定降尘中铂族元素的同位素稀释电感耦合等离子质谱(ID-ICP-MS)分析方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

X-7 型电感耦合等离子质谱仪(ThermoFisher 公司)。Excel 系列高压密闭微波消解系统(中国上海屹尧公司)。EH20A Plus 型电热板(Lab Tech 公司)。微型离子交换柱(L=20 cm, Φ =8 mm, 上有储液槽,下有玻璃砂片)。A-10 型 Milli-Q 超纯水装置(Millipore 公司)。

HNO₃(67%)和 HF(40%)为超纯级,HCl(37%)为电子级。Pt, Pd 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)。¹⁹⁶Pt 和¹⁰⁵Pd 富集同位素稀释剂(日本东京都立大学核化学实验室提供)。Dowex AG50W-X8 强酸性阳离子交换树脂。

2010-10-11 收稿;2010-12-08 接受

本文系国家自然科学基金项目(No.10775172)和中国科学院知识创新工程项目(No.KJXC3.SYWN3)资助

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

BCR-723 铂族元素国际标准物质(隧道降尘, 欧盟联合研究中心标准物质测试研究所, 比利时)。GBW07291 铂族元素国家标准物质(地球化学标准, 地球物理和地球化学勘查研究所, 廊坊)。

2.2 同位素稀释步骤

同位素稀释法基本公式如下^[9]:

$$C_s = C_{sp} \frac{m_{sp} M_s A_{sp}^b (R_m - R_{sp})}{m_s M_{sp} A_s^b (R_s - R_m)} \quad (1)$$

其中, b 为待富集同位素, m_{sp} 和 m_s 为稀释剂加入量和样品质量, M_s 和 M_{sp} 为天然原子量和稀释剂原子量, A_{sp}^b 和 A_s^b 为稀释剂和天然样品中 b 的丰度(表 1), R_{sp} , R_s 和 R_m 分别为稀释剂、样品和混合样品中待测同位素和富集同位素的丰度比。

2.3 样品消解

环境样品基体复杂, 难以完全溶解。实验采用两步

微波消解法对样品进行酸解, 标准参考物质及降尘样品均能完全消解。同位素稀释剂在微波消解前加入样品。消解过程分 5 个步骤: (1) 采集到的道路降尘处理后置于干燥器中, 测定时, 称取样品于 PTFE 消解罐中; (2) 加入 1 mL H_2O + 5 mL HF 混酸于 PTFE 消解罐中, 在电热板上蒸发近干(约 2 h); (3) 加入 3 mL HF+8 mL HNO_3 混酸, 设定消解步骤进行微波消解。温度: $20\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 100\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 150\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 180\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 210\text{ }^\circ\text{C}$ 。在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 10 min, $210\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 30 min。消解结束后冷却, 取出样品, 在电热板上蒸发近干(约 3 h); (4) 再加入 2 mL HNO_3 + 6 mL HCl 混酸进行微波消解, 温度从室温 $\rightarrow 100\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 150\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 180\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 220\text{ }^\circ\text{C}$ 。在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 15 min, $220\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 30 min。消解结束后冷却, 取出样品。在电热板上蒸发近干后, 加 1 mL HCl 再蒸发近干, 重复 3 次(约 4 h); (5) 用 0.6 mol/L HCl 定容。每次消解样品做 2 个过程空白。

2.4 铂族元素干扰及消除

三效催化剂是催化转化器的核心部分, 其活性组分主要为铂族元素。降尘中含有较高浓度的 Cu, Sr, Rb, Y, Zr, Mo 和 Hf 等元素, 且这些元素含量通常比铂族元素高许多, 甚至是几个数量级, 对铂族元素 ICP-MS 分析产生严重干扰^[10]。本研究以 ^{195}Pt 和 ^{108}Pd 为待测同位素, ^{196}Pt 和 ^{105}Pd 为富集同位素, ICP-MS 测定中的主要干扰元素见表 2。实验采用阳离子交换法(DowexAG50W-X8 阳离子交换树脂)和 N -苯甲酰- N -苯基羟胺(BPHA)溶剂萃取消除干扰元素。

2.4.1 阳离子交换 铂族元素在 HCl 介质中能形成 $[\text{MeCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{MeCl}_5]^{-}$ 和 $[\text{MeCl}_4]^{-}$ 型络阴离子, 有过量 Cl^{-} 时, 这些络阴离子在溶液中稳定存在。在

pH 1.0~1.5 的 HCl 溶液中, Cu, Pb 和 Fe 等以阳离子形式

存在^[11,12]。利用阴阳离子在离子交换树脂上的不同吸附性能, 可实现铂族元素和 Cu, Sr, Rb, Y, Ga 和 Zn 等干扰元素的分离。本实验根据文献[13]建立的阳离子交换流程, 针对降尘样品特点, 配制了 PGEs 和干扰元素的标准模拟液, 比较不同酸度下 PGE 的回收率和干扰元素分离效率, 选择最佳溶液酸度, 并对离子交换柱中树脂高度、上柱液流速等条件等进行优化, 确立最佳离子交换条件。

2.4.2 溶剂萃取 使用混酸(HF+ HNO_3)消解样品时, 样品中的 Zr 和 Hf 等会形成稳定的阴离子化合物^[14], 从而使 Zr 和 Hf 等在离子交换时与 PGEs 有相似的行为, 无法通过离子交换实现与 PGEs 的分离。实验采取 BPHA 溶剂萃取方法分离降尘样品中的 Zr, Hf 和 Mo 等元素^[7]。配制一系列标准模拟液, 验证 BPHA 对 Zr, Hf 和 Mo 的萃取效果, 确定合适的 BPHA 浓度。

表 1 Pt 和 Pd 同位素天然丰度及稀释剂中丰度
Table 1 Natural abundance of ^{196}Pt , ^{105}Pd and their abundance of spike

同位素 Isotopes	天然丰度 Natural abundance (%)	稀释剂中丰度 Abundance of spike (%)
^{196}Pt	25.4	94.5
^{105}Pd	21.2	97.3

表 2 ICP-MS 测定 Pt, Pd 所选用同位素的质谱干扰
Table 2 Main multi-element interference of Pt and Pd for ICP-MS

同位素 Isotopes	质谱干扰 Mass Interference
^{105}Pd	$^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$, $^{69}\text{Ga}^{36}\text{Ar}$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$, $^{88}\text{Sr}^{17}\text{O}$, $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$, $^{87}\text{Sr}^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Rb}^{18}\text{O}$
^{108}Pd	$^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$, $^{68}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$
^{195}Pt	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$, $^{178}\text{Hf}^{17}\text{O}$, $^{177}\text{Hf}^{18}\text{O}$
^{196}Pt	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}$, $^{178}\text{Hf}^{18}\text{O}$, $^{179}\text{Hf}^{17}\text{O}$

3 结果与讨论

3.1 阳离子交换条件

HCl 介质浓度对离子交换中 PGEs 的回收和干扰元素的分离效果有较大影响。当 HCl 浓度为 0.6 mol/L 时, PGEs 的回收率和干扰元素消除效果最好(图 1 和表 3)。实验确立的最佳离子交换条件为: 0.6 mol/L HCl 介质, 离子交换柱中树脂高度为 15 cm, 上柱液流速为 1 mL/min。

同位素稀释法中待测元素损失不影响分析结果, 但少量干扰元素就会产生明显影响。实验收集部分离子交换流出液, 虽待测元素未完全回收, 但避免了干扰元素因脱附等原因进入流出液。

表 3 0.6 mol/L HCl 介质中干扰元素消除率

Table 3 Elimination rate of interfering elements in 0.6 mol/L HCl

体积 Volume (mL)	干扰消除率 Elimination rate (%)			
	⁶⁵ Cu	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	⁸⁹ Y
7 mL	99.1	100.0	100.0	100.0
12 mL	98.9	100.0	100.0	100.0

3.2 溶剂萃取

BPHA 对 Zr, Hf 和 Mo 有很好的萃取效果, 但同时也会萃取 Ti, V, Cr 和 W 等元素^[15], 而这些元素在环境样品中大量存在, 抑制了 BPHA 对样品中 Zr, Hf 和 Mo 的萃取。适当加大 BPHA 在氯仿中的浓度, 达到 0.4 g/L 时, 样品中的 Zr, Hf 和 Mo 萃取率接近 100%。实验中萃取溶液需现配, 否则萃取效果大大降低。8 个降尘样品溶剂萃取后发现, Zr, Hf 和 Mo 在溶液中的含量均低于 0.5 ng/g, 对待测元素产生的干扰可以忽略。

3.3 质量歧视效应校正

不同质量离子, 在蒸发、电离、传递和接受过程中产生不同的结果, 这种现象称为质量歧视效应^[16]。离子的传输效率不同和空间电荷效应都会导致质量歧视。传输效率不同使得质量较大的同位素的离子信号损失, 空间电荷效应导致质量较小的同位素离子信号的减小^[17]。质量歧视效应是客观存在的, 不可能消除, 应进行实验校正。实验采用 Pt 和 Pd 单元素标准溶液作质量歧视效应校正。每次测量仪器的状态稍有不同, 质量歧视效应略有差别。Pt 的质量歧视效应在 0.2%~0.8% 范围内, 而 Pd 的质量歧视效应较大, 在 6%~10% 之间。

3.4 同位素稀释最佳稀释比确定

同位素稀释质谱法中稀释剂的加入量对实验结果具有显著影响。配制样品时, 应遵循最佳稀释比公式^[18](2), 同时兼顾两个同位素的丰度不能差异太大, 以便获得更好的测量精度^[9]。

$$R_m = \sqrt{R_s R_p} \quad (2)$$

实验配制了不同稀释比的混合标准溶液, 测定其同位素比值, 利用公式(1)反标定同位素稀释剂浓度。从图 2 可见, 稀释比对浓度的准确标定有较大影响。在某个适当的稀释比范围内, 实验得到的稀释剂浓度和理论浓度较一致。实验分别选取 0.3~0.55 和 0.15~0.5 为 Pt 和 Pd 的最佳稀释比范围。

3.5 标准物质中 Pt 和 Pd 测定

对铂族元素国际标准物质 BCR-723 和国家标准物质 GBW07291 中的 Pt 和 Pd 进行测定。采用 10 个平行样品和 4 个过程空白测定了国际标准物质 BCR-723 中 Pt 含量, 分析结果见图 3, 平均值为 (82.3±2.4) ng/g, 与标准参考值 (81.3±3.3) ng/g 相比, 与标准参考值吻合。

测定国家标准物质 GBW07291 中 Pd, 8 个平行样和 4 个流程空白。Pd 测得值分别为 78.6, 78.5, 73.8, 86.1, 73.3, 87.0, 83.6 和 75.2 ng/g, 平均值为 (77.6±5.4) ng/g。标准参考值为 (60±9) ng/g, 实验值与标准参考值有较大差异。比对 GBW07291 中 Pd 标准参考值的原始数据, 本实验结果与其中多组采用铅试

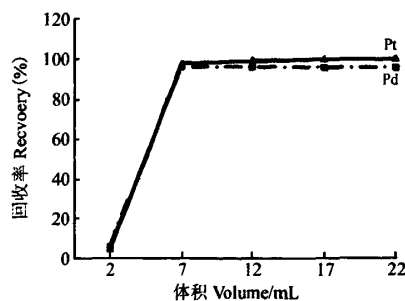


图 1 0.6 mol/L HCl 介质中主要 PGEs (Pt 和 Pd) 的回收率

Fig. 1 Recovery of main platinum group elements (Pt and Pd) in 0.6 mol/L HCl

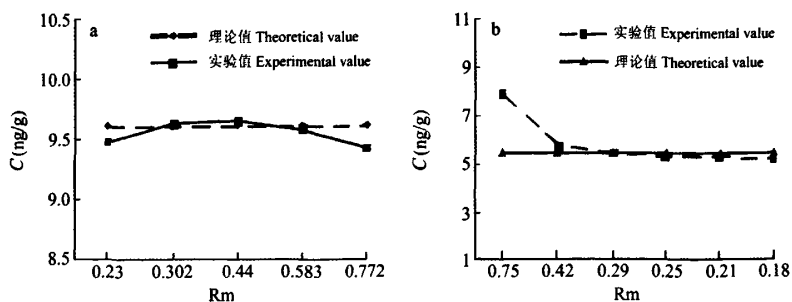


图 2 不同稀释比 Rm 与 Pt(a) 和 Pd(b) 浓度之间的关系

Fig. 2 Relationship of dilution ratio (Rm) for Pt (a) and Pd (b)

金富集分析方法的定值数据一致^[18]。而铅试金分析法是地矿样品 Pt 和 Pd 分析权威方法,说明本实验方法对 Pd 的分析结果具有较高的可信度。

3.6 上海城区道路降尘中 Pt 和 Pd 含量

按国家城市道路降尘监测技术标准^[19],实验采集了 2008 年 4 月份上海城区各行政区中不同交通干道附近的 15 个道路降尘样品。采用 ID-ICP-MS 方法同时测定降尘中的 Pt 和 Pd。分析结果显示,各采样点降尘中 Pt 和 Pd 变化规律基本一致(图 4)。对 Pt 与 Pd 进行相关分析,其相关系数 $r=0.82$,显示出较强线性相关性。这表明降尘中 Pt 和 Pd 具有相同的来源。除机动车三元催化转换器,道路两旁没有其它大范围的能产生铂族元素的源。Pt 和 Pd 的强相关性,也说明了分析方法的可靠。从图 4 可知,上海城区降尘中铂族元素的显著特征是 Pd 含量高于 Pt 含量。

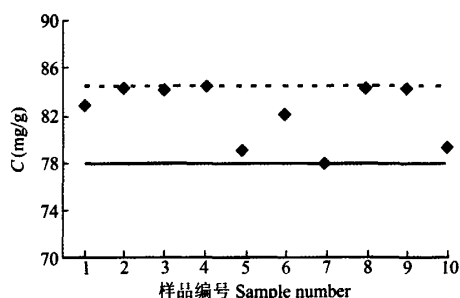


图 3 国际标准物质 BCR-723 实验结果与标准值比较

Fig. 3 Comparison of Pt concentration in BCR-723 between experiment and certified reference values

◆: 实验值 (Experimental value); —: 标准值下限 (Lower limit of standard value); - - -: 标准值上限 (Upper limit of standard value)。

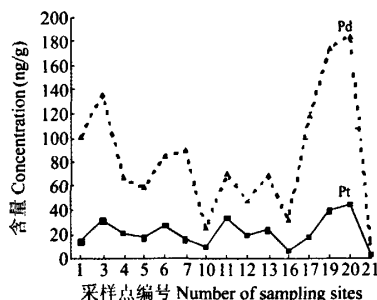


图 4 各采样点道路降尘中 Pt 和 Pd 含量图

Fig. 4 Pt and Pd concentrations in each sampling site

References

- Colombo C, Monhemius A J, Plant J A. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2008**, 71(3): 722~730
- WHO (World Health Organisation). *International Programme on Chemical Safety; Environmental Health Criteria 226-Palladium*. Geneva, **2002**
- IEAE (International Atomic Energy Agency). *Nuclear Analytical Methods for Platinum Group Elements*, **2005**
- Niemelä M, Perämäki P, Piispanen J, Poikolainen J. *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 521(2): 137~142
- Hooda P S, Miller A, Edwards A C. *Science of the Total Environment*, **2007**, 384(1-2): 384~392
- Alsensz H, Zereini F, Wiseman C S L, Puttmann W. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 395(6): 1919~1927
- Shinotsuka K, Suzuki K. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 603(2): 129~139
- Qi L, Zhou M F, Wang C Y. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2004**, 19(10): 1335~1339

- 9 Rodríguez-González P, Marchante-Gayón J M, Alonso J I G, Sanz-Medel A. *Spectrochimica Acta Part B*, **2005**, 60(2): 151~207
- 10 Gomez M B, Gomez M M, Palacios M A. *Anal. Chem. Acta*, **2000**, 404(2): 285~294
- 11 Pearson D G, Woodland S J. *Chemical Geology*, **2000**, 165(1-2): 87~107
- 12 Makishima A, Nakanishi M, Nakamura E. *Anal. Chem.*, **2001**, 73(21): 5240~5246
- 13 YANG Yong-Xing, LI Xiao-Lin, LI Yu-Lan, TAN Ming-Guang, LU Wen-Zhong, ZHANG Gui-Lin, Li Yan (杨永兴, 李晓林, 李玉兰, 谈明光, 陆文忠, 张桂林, 李燕). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2009**, 37(3): 437~440
- 14 Ely J C, Neal C R O, Neill J A, Jain J C. *Chem. Geol.*, **1999**, 157(3-4): 219~234
- 15 Vita O A, Levier W A, Litteral E. *Anal. Chim. Acta*, **1968**, 42: 87~94
- 16 ZHAO Mo-Tian, CAO Yong-Ming, CHEN Gang, JIANG Shan(赵墨田, 曹永明, 陈刚, 姜山). *Introduction to Inorganic Mass Spectrometry*(无机质谱概论), **2006**: 165~256
- 17 WANG Meng, ZHANG Yu, FENG Wei-Yue, GUAN Ming, WANG Bing, SHI Jun-Wen, ZHU Mo-Tao, LI Bai, ZHAO Yu-Liang, CHAI Zhi-Fang(王萌, 张瑜, 丰伟悦, 关铭, 汪冰, 史俊稳, 朱墨桃, 李柏, 赵宇亮, 柴之芳). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35(7): 945~948
- 18 YAN Ming-Cai, WANG Chun-Shu, GU Tie-Xin, CHI Qing-Hua, YAN Wei-Dong(鄢明才, 王春书, 顾铁新, 迟清华, 鄢卫东). *Rock and Mineral Analysis*(岩矿测试), **1998**, 17(1): 1~21
- 19 *Ambient Air-Determination of Dustfall-Gravimetric Method*(环境空气 降尘的测定 重量法), National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准), GB/T 15265

Determination of Platinum Group Elements in Fall Dust by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ZHU Yan^{1,2}, LI Xiao-Lin^{*1}, LI Yu-Lan¹, GAO Song³, XU Qi⁴, WANG Zheng², TAN Ming-Guang¹, LI Yan¹

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

²(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 20050)

³(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030)

⁴(Putuo Environmental Monitoring Station of Shanghai, Shanghai 200062)

Abstract The method of isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS) was developed for the determination of Pt and Pd in road dustfall. ¹⁹⁵Pt and ¹⁰⁸Pd were used as aim isotopes, ¹⁹⁶Pt and ¹⁰⁵Pd as spikes. Dowex AG50W-8 cation exchange resin and solvent extraction with BPHA (*N*-Benzoyl-*N*-phenyl hydroxyl amine) were applied to separate the interference elements in matrix of dustfall. The mass discrimination of detected isotopes and optimal dilution ratios of spikes were determined. The analytical results of Pt and Pd in the certified reference materials BCR-723 and GBW07291 showed that the determination values of Pt and Pd were comparable with those standard values, which inducted that the ID-ICP-MS method was reliable. The ID-ICP-MS method was used for detection of Pt and Pd in dustfall in Shanghai City. It was found that the concentration of Pd was higher than Pt, and that the Pt concentration had positive linear correlation with Pd in the dustfall.

Keywords Isotope dilution; Inductively coupled plasma mass spectrometry; Platinum group elements; Dustfall

(Received 11 October 2010; accepted 8 December 2010)

作者: [朱燕](#), [李晓林](#), [李玉兰](#), [高松](#), [徐崎](#), [汪正](#), [谈明光](#), [李燕](#), [ZHU Yan](#), [LI Xiao-Lin](#), [LI Yu-Lan](#), [GAO Song](#), [XU Qi](#), [WANG Zheng](#), [TAN Ming-Guang](#), [LI Yan](#)

作者单位: [朱燕, ZHU Yan \(中国科学院上海应用物理研究所, 上海, 201800; 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海, 200050\)](#), [李晓林, 李玉兰, 谈明光, 李燕, LI Xiao-Lin, LI Yu-Lan, TAN Ming-Guang, LI Yan \(中国科学院上海应用物理研究所, 上海, 201800\)](#), [高松, GAO Song \(上海市环境检测中心, 上海, 200030\)](#), [徐崎, XU Qi \(上海市普陀区环境监测站, 上海, 200062\)](#), [汪正, WANG Zheng \(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海, 200050\)](#)

刊名: [分析化学](#) **ISTIC** **SCI** **PKU**

英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY](#)

年, 卷(期): 2011, 39(5)

参考文献(19条)

1. GB/T 15265. 环境空气降尘的测定重量法
2. 鄢明才;王春书;顾铁新;迟清华 鄢卫东 [查看详情](#) 1998(01)
3. 王萌;张瑜;丰伟悦;关铭 汪冰 史俊稳 朱墨桃 李柏 赵宇亮 柴之芳 [查看详情](#) 2007(07)
4. 赵墨田;曹永明;陈刚;姜山 [无机质谱概论](#) 2006
5. Vita O A;Levier W A;Litteral E [查看详情](#)[外文期刊] 1968
6. Elyj C;Neal C R O;Neill J A;Jain J C [查看详情](#) 1999(3-4)
7. 杨永兴;李晓林;李玉兰;谈明光 陆文忠 张桂林 李燕 [查看详情](#) 2009(03)
8. Makishima A;Nakanishi M;Nakamura E [A group separation method for ruthenium, palladium, rhenium, osmium, iridium, and platinum using their bromo complexes and an anion exchange resin](#)[外文期刊] 2001(21)
9. Pearson D G;Woodland S J [查看详情](#) 2000
10. Gomez M B;Gomez M M;Palacios M A [Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry](#)[外文期刊] 2000(02)
11. Rodríguez-González P;Marchante-Gayón J M;Alonso J I G;Sanz-Medel A [查看详情](#) 2005(02)
12. Qi L;Zhou M F;Wang C Y [Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS](#)[外文期刊] 2004(10)
13. Shinotsuka K;Suzuki K [Simultaneous determination of platinum group elements and rhenium in rock samples using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after cation exchange separation followed by solvent extraction](#)[外文期刊] 2007(02)
14. Alsenz H;Zereini F;Wiseman C S L;Puttmann W [查看详情](#) 2009(06)
15. Hooda P S;Miller A;Edwards A C [查看详情](#) 2007(1-2)
16. Niemel(a) M;Per(a)m(a)ki P;Piispanen J;Poikolainen J [查看详情](#) 2004(02)
17. IEAE(International Atomic Energy Agency) [查看详情](#) 2005
18. WHO(World Health Organisation) [International Programme on Chemical Safety:Environmental Health Criteria 226-Palladium](#) 2002
19. Colombo C;Monhemius A J;Plant J A [查看详情](#) 2008(03)