

首都师范大学
硕士学位论文
环境中铂族元素钯含量测定方法的研究
姓名：钱春燕
申请学位级别：硕士
专业：分析化学
指导教师：谷学新
2003. 5. 1

摘 要

随着各种机动车辆的逐年增加,作为汽车尾气净化装置中的“三效催化剂”(铂、钯、铑)可能逐渐在土壤、大气和水体中沉积,由此产生的环境问题已引起人们的关注。本研究论文分为五部分:

第一部分综述了近一年来环境和生物样品中铂族金属的分析研究进展,并提出了论文的主要构想。

第二部分应用扫描电镜—X 射线能谱仪,对北京城区公路土壤样品进行简略的定性和半定量分析,并在此基础上通过相对校正的方法,对各种常量金属元素以及部分污染类金属元素的相对分布情况进行了初步评估:其重金属污染程度以人民大学(四通桥)——三元桥路段最轻,以紫竹桥——航天桥路段和公主坟新兴桥停车场——六里桥长途站路段较严重。

第三部分对各种土壤样品的消解方法进行比较,选择王水—高氯酸—氢氟酸作为土壤样品的消解体系。

第四部分研究了两种使用可溶性滤膜富集—石墨炉原子吸收法测定超痕量级钯的新方法,即浓硫酸溶膜的 5-[(5-氯-2-吡啶) 偶氮]-2,4-二氨基甲苯体系和有机溶剂溶膜的 2-[(5-氯-2-吡啶) 偶氮]-5-二甲氨基苯胺体系。将其分别用于海水和土壤样品中钯含量的测定,得土壤样品中钯的含量在 20.0~213.5ng/g 范围内,加标回收率在 91.7~104%之间。

第五部分采用电感耦合等离子体质谱技术进行分析,测得钯的含量在 20.2~205.9ng/g 范围内,与石墨炉原子吸收法结果相符;并对土壤样品中钯和铅的污染程度作了简要评估:北京市二环路和三环路存在一定的铅污染和钯污染,其中铅的污染程度为 $\mu\text{g/g}$ 级,钯的污染程度为 ng/g 级;且铅和钯的污染程度都以东直门桥——航天桥路段最严重,复兴门——官园桥——西直门路段有几个采样点的铅和钯的含量也较高,这与 X-射线能谱仪的铅扫描结果一致。

关键词: 钯, ~~扫描电镜~~ X 射线能谱仪, 5-[(5-氯-2-吡啶) 偶氮]-2, 4-二氨基甲苯, 2- (5-氯-2-吡啶偶氮) -5-二甲氨基苯胺, 滤膜预富集, 石墨炉原子吸收法, 电感耦合等离子体质谱法。

Abstract

With the increase of all kinds of cars year after year , platinum and palladium and rhodium which are as “ three effect catalyzer” of cars' cleaning devices maybe gradually sediment in the soil and the air and the water , the environmental problems about this have already arose the attention of the people. The paper includes five parts:

The first part summarizes the recent advance of analysis of platinum group metals in the environmental and biological samples, and brings forward the plans of the paper.

The second part introduces the qualytitive and semi-quantitive analysis of the elements in soil by the scanning electron microscopy with X-ray energy dispersive analysis. By the means of relative content ,primary estimation about the relative distributiing of the all kinds of ordinary metal elements and partly polluting metal elements in the dust samples in the Beijing city is given: the pollution degree of heavy metals is the lightest in the areas from The People University (Sitong Bridge) to Sanyuan Bridge, and the more badly are the areas from Zizhu Bridge to Hangtian Bridge and the areas from the park near Xinxing Bridge in the Gongzhu Fen to Long-distance Station in the Liuli Bridge.

The third part compares the different methods of digesting the soil, and selects the system of aqua regia -perchloric acid-hydrofluoric acid reagent.

The fourth part discusses two methods testing trace palladium with dissoluble membrane and the graphite furnace atomic absorptive spectrometry ,i.e., 5-[(5 -chloro-2-pyridyl)azo]-2,4 -diaminomethylbenzene system that the membrane is dissolved by concentrated sulfuric acid and 2-[(5-chloro-2-pyridyl)azo]- 5-di- methyl -amino benzenamine system that the membrane is dissolved by orgnic solvent. The method is apart applied to the analysis of sea water and soils. The content of palladium in soils is in the range of 20.0 to 213.5ng/g, the recoveries of the palladium(II) ion added to the samples is 91.7~104%.

The fifth part analyzes the soils samples by the inductively coupled plasma mass

spectrometry, the result shows the content of palladium ranges is between 20.2 and 205.9 ng/g , and the result is accord with the the graphite furnace atomic absorptive spectrometry. Compare the results of Palladium and Lead and draw a conclusion: there are certain pollution on the second ring road and the third ring road in Beijing City, and the content of lead is on $\mu\text{g/g}$ level and the content of palladium is on ng/g level; their contents are the highest in the areas from Dongzhi Men Bridge to Hangtian Bridge and higher in some regions from Fuxing Men to Guanyuan Bridge to Xizhi Men .This conclusion is accord with the result of lead by the scanning electron microscopy with X-ray energy dispersive analysis .

Keywords: palladium, the scanning electron microscopy with X-ray energy dispersive analysis, 5-[(5-chloro-2-pyridyl)azo]-2,4-diaminomethylbenzene , 2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-di-methylaminobenzenamine, the pre-enrichment of membranes, the graphite furnace atomic absorptive spectrometry, the inductively coupled plasma mass spectrometry.

第一章 环境和生物样品中铂族金属的分析研究进展

1 引言

随着铂族金属 (Platinum Group Metals, 缩写为 PGM) 在航空、航天、军工、石油、化工和医学领域中的广泛应用, 越来越多的 PGM 通过各种途径进入环境中, 如含铂的抗肿瘤类药物 (如顺铂及卡铂) 及抗风湿类药物的使用; 三效催化器中的 PGM (铂、钯、铑) 随汽车尾气排入大气; 牙齿合金中的钯及其它 PGM 也是进入人体的潜在污染源; 在众多的化学品的合成过程中, 作为催化剂的 PGM 会被带入食品、药物及其它日用品等。PGM 的化学性质很稳定, 然而, 在使用顺铂和卡铂等抗肿瘤药物时, 由于药物的副作用, 使得人们越来越关注人体对 PGM 的吸收情况以及各种 PGM 络合物药物对人体的生理影响。如 PGM 是否会积累, 人体中 PGM 的最低量是多少? 近年来的研究还表明: 铂、钯及其化合物是过敏反应发病率较高的众多潜在的敏化剂之一, 这些过敏反应有接触性皮炎、结膜炎和哮喘等^[1,2]。由于 PGM 对人体的影响和可能成为潜在的环境污染物, 所以人们迫切需要用适当的分析方法来准确地测定环境和生物样品中痕量及超痕量 (ng/L 级) 的 PGM, 这也是进一步研究其生物效应的基础。

据 1998 年英国的 Chem Brit 杂志报道: 英国的研究人员分析了其学校附近和环路上尘埃中的铂含量, 发现道路尘埃中铂的水平达到了 125ppb (125×10^{-9}), 而铂的背景水平不足 1ppb, 在采用重液分离后, 铂量升至 1700ppb, 而这一含量已经跟南非的商业铂矿中铂的含量 (4000ppb) 的一半很接近了。而在过去的十年, 澳大利亚、比利时、瑞典、德国及英国等国高速公路周围的沉积物、尘埃和植物中铂的浓度增加了 3-6 倍^[3]。随着分离富集技术的提高, “马路上的白金” 是否可以成为开发和回收铂族金属的一条新途径呢? 以北京市为例, 目前已有的各种机动车辆超过一百九十万辆, 安装在汽车尾气净化装置中的铂族金属催化剂必然会释放到环境中, 我们的初步实验表明: 西三环路的部分路段已经发现有金属铂的存在。因此, 环境中的铂族金属可能会成为化学研究的新热点。

有关 PGM 在矿物、催化剂和工业用品中的分析已经有许多报道^[4-12], 而在环境和生物样品中的分析却较少^[12-14]。近年来此项工作有以下特点: (1) 对铂和钯的分析较为全面, 而钌、铑和铱的分析则较少。(2) 对 PGM 的分析采用了立

体、全方位研究,凡是可能涉及的对象如催化剂、汽油、土壤、沉积物、水体、大气、生物组织、体液等均进行分析和研究。(3)样品的预处理技术不断改进,处理办法日益成熟。(4)分离富集手段多样化。(5)各种仪器联用技术不断发展,并且和分离、富集技术相结合。对具体样品分析还要考虑到:(1)由于环境和生物样品的组成复杂,加之其中的PGM含量极少,在测定时基体效应很大,因此必须对样品进行前处理。(2)PGM元素之间的化学性质极为相似,所以分离、富集和高选择性的测定方法显得尤为重要。有时为避免相互之间的干扰,以组试剂同时分离、富集和测定多个元素。(3)由于PGM的化学性质比较特殊,如对化学试剂的稳定、某些氧化物或氯化物的挥发性大、卤化物的热稳定性差、稀溶液的稳定性低、络合物的复杂性及异常反应^[15],所以样品的前处理和分离、富集,对PGM的分析结果影响很大。

2 试剂、仪器及样品的前处理

在痕量PGM分析中,由于测定元素的含量极低,因此应该特别注意分析过程中的玷污和空白,试剂中的PGM要严格控制。实验中常用的盐酸和硝酸一般要采用重蒸馏的方式处理^[14],根据试剂的纯度,可做空白实验,若是比较处理前后空白值没有差异,可不经处理直接使用。由于容器的记忆效应和吸附作用,溶液一般要用聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯或石英瓶盛放,仪器在使用前,可采用盐酸和硝酸将容器浸泡,或在一定温度下加热,用超纯水清洗。还要注意一些特殊样品的采集和保存:尿样分析一般采用晨尿,通常保存在酸处理过的瓶内,低温或冷冻,一般用硝酸酸化,而且应尽量缩短从采样到分析过程的时间;对于大气颗粒物的采集,文献多采用不同材料的滤纸或其他采样器,放置在交通密集点采样,收集时间20—48h,样品体积用流速和采样时间计算;Messerschmidt^[16]和Alt^[17]等曾报道了草的培养、采集和保存的方法。Farago^[18]等则详细介绍了在公路和排水沟渠处如何采集沉积物的过程。

一般说来,除无损分析及干式分析外,测定前对样品的消解是必须的,以保证消除干扰,降低空白值。主要有下述方法:

(1)直接稀释法:主要用于血液、尿等含有较高浓度PGM的生物体液,稀释后可直接进行测定(如ICP-MS)。

(2)紫外光解法:适合于组成简单且有机基质含量较低的样品,特别是液

体样品,如水、废水、饮料、尿及血清等。应用磁扇场 (MSF) ICP-MS 法,可测定人尿和血清中生理水平的铂^[19-21]。如果与液-液萃取相结合,用 GFAAS 也可测得人尿中的铂、钯、金^[22]。

(3) 干灰化法:特别适用于吸附伏安法测定含铂的生物和环境样品的前处理。如将血样用硝酸处理后,在 200℃加热 1h, 250℃加热 30min, 350℃加热 1h, 425℃加热 30min, 最后在 800℃加热 1h, 将残留物溶解,用吸附伏安法进行测定^[23]。

(4) 湿法消解: Messerschmidt 等人取 20mL 尿样, 加入 1 mL 15M 的硝酸后, 小心的浓缩到 2mL, 然后再加入 HNO₃, HCl 或 HClO₄, 于高压灰化炉中, 在 320℃、130 个大气压条件下消解 50min, 最后将样品浓缩到 0.5mL, 用全反射 X-ray 荧光法(TXRF)测定尿中的钯^[24]。Hoppstock 采用了高压灰化五步升温程序来处理大气颗粒物、草及路边的沉积物等, 获得了较为满意的结果^[25]。

(5) 微波消解法(MD): 将氧化与溶解过程合二为一, 已成功地用于水样、沉积物^[26]、尿样^[27]及标准物质^[27]的处理。Cabrera-Vique 用 MD 和干灰化法消解酒样品, 以 ET-AAS 测定其中的铂, 实验结果表明用两种消解所得到的分析结果一致^[28]。用 MD-蒸气相消解的方法处理富集在硝酸纤维素膜上的空气粉尘, 采用五步加热程序, 消解了 97min, 可使 95%的硝酸纤维素分解, 铂、钯的回收率分别为 92±8%和 94±2%, 获得了满意的结果^[29]。

3 分离与富集

3.1 溶剂萃取

由于 PGM 具有特殊的原子结构, 存在多种 氧化态, 可形成形形色色的络合物, 非常适合于溶剂萃取, 所以溶液中的 PGM 常常可通过液-液萃取富集, 并与其它元素分离^[30,22,31]。铂和钯可用含二丁硫及 KI 的甲基异丁酮(MIBK)溶液和含双硫脲的 CCl₄ 溶液萃取。Begerow 等^[22]将铂与二硫代吡啶氨基甲酸酯络合, 用 4-甲基-2-戊醇萃取, 富集倍数达到了 25 倍。Patel 等^[31]用 1-戊醇 (PN) 萃取 Pd-SnCl₃⁻-N-叔丁基乙酰胺 (BAA) 络合物, 富集倍数为 10, 用 GFAAS 法测定了路边和高速公路旁土壤中的钯含量。Anthemidis 以三氯化碳萃取钯与 2, 2'-联吡啶-2-吡啶脒形成的络合物, 用停留-流动注射光度法测定了空气粉尘中的钯^[32]。Mórcia 等^[33]提出的浊点萃取法值得注意, 通过加入二

乙基二硫代磷酸盐与 PGM 金属离子络合,以 Triton X-114 为非离子表面活性剂,升高体系温度至浊点,分析物可被富集在富表面活性剂相,通过电热汽化(ETV)-ICP-MS 测定,富集 Rh 达到 60 倍。

3.2 离子交换和吸附分离

众多的吸附剂和树脂已广泛应用于 PGM 分离与富集^[9, 34]。这些吸附剂有活性碳、氧化铝、巯基棉、聚亚胺酯泡沫、具有三乙基胺功能团的纤维素等。如用活性碳可富集天然水中的铂和钯^[35],用氧化铝微柱富集天然水中的铂,与流动注射(FI)相结合,以 FAAS^[36]或 ICP-MS^[37]进行测定。用离子交换树脂富集大气颗粒物中的铂,并将其与其它元素分离,以 ICP-MS 测定^[38, 39],检出限可达 5ng/g。

通过控制氯离子浓度和酸度,将铂族金属离子转化为络阴离子,而贱金属以阳离子形式存在,利用电荷差异使它们在柱上分离,在生物和环境样品铂族金属分析中应用广泛。Vlašánková^[40]将 PGM 的氯络阴离子与大阳离子溴代 N(卡巴乙氧基十五烷基)-三甲基铵形成的大分子富集在改性硅胶 C18 分离柱,洗脱后,直接用 ICP-MS 和 ICP-AES 检测了大气颗粒物及工业碳黑标准物(NIES No.8)中的铂和钯,回收率分别为 $100 \pm 3\%$ (铂)和 $100 \pm 1\%$ (钯)。Jerono 等^[41]将 PGM 的氯络阴离子,用离子色谱分离-紫外检测器测定了生物样品中的铂。凝胶渗透色谱可一步分离相对较大的样品量, Messerschmidt 等^[16]讨论了不同的洗脱方法对分析结果的影响,Alt 等^[17]在超滤后,对比了凝胶渗透色谱和制备等速电泳的差异。

将有机络合剂简单地固定在不同固体基质制成的新型功能树脂上的方法也被应用于环境和生物样品中的 PGM 分析。Lévai 等^[42]利用亚胺基双乙酸乙基纤维素和丁二酮肟修饰的纤维素富集钯,用 FI 结合 GFAAS 对药物中的钯进行了分析。Schwarzer 用负载 N,N-二乙基-N'-苯基硫脲的反相 C18 微柱富集痕量钯,用 GFAAS 和激光吸收荧光光谱法(LAFS)测定了大气颗粒物中的钯^[43],用中子活化法(NAA)测定无铅汽油中的钯,检出限可达 3.4ng/L^[44]。Kubrakova^[27]通过动态吸附将 PGM 富集在含有二亚乙基三胺基团的聚苯乙烯微柱上,用 GFAAS 测定标准样品中的 PGM,其结果与 NAA 相近。Lee 等^[30]将 FI 与在线吸附、萃取及富集技术相结合,在含 CMDTC 的 XAD-4 树脂微柱上富集铂、钯、

铑,洗脱后进行液-液萃取,分别用 GFAAS 和 ICP-MS 成功测定了被污染的生物样品。

3.3 流动注射

FI—在线富集与其他检测手段如 ICP-MS、GFAAS 等技术联用^[26, 30, 32, 43, 37],在生物和环境样品 PGM 分析中很受重视。它克服了常规离线操作费时、污染环境和试样、试剂消耗大的缺点,大大提高了分析效率、灵敏度和选择性,并可以进行多成分的检测。Farago 等^[18]用此技术结合 ID-ICP-MS 测定了天然水和沉积物中铂和铑,获得了较好的效果。Hidalgo 等^[37]用氧化铝微柱和 FI 富集,ICP-MS 测定天然水中的铂,富集倍数为 600。Lévai 等^[42]用 FI 结合 GFAAS 进行钯分析,对比了直接进样和流动注射进样的差异,用 FI 可以富集 20—30 倍。

3.4 共沉淀和电沉积

Messerschmidt 等^[24]用汞还原共沉淀、分离和富集了尿、空气和道路粉尘样品中的钯和金,检出的绝对量为 50 pg (Pd)和 40 pg (Au),Eller 报道了以硒为收集剂共沉淀天然水中的铂、金、钯、铑,用 ETAAS 和 TXRF 进行测定^[45]。NiS-FA/ICP-MS 技术曾广泛地应用于测定地质材料中的 PGM 分析,这种方法与中子活化法相比检测能力基本相同,但前者不像后者那样需要 5—7 天的时间,该技术已被用于全血和尿中的 PGM 分析^[46, 21],Farago 等^[18]用火试金结合 ICP-MS 测定了土壤、尘埃、体液中的 PGM。生物和环境中的 PGM 也可通过电沉积的方法分离、富集。将铂电沉积在石墨管中,以 GFAAS 测定,检出限为 0.3ng/g^[47]。在 Mg-W 电解池中电沉积环境样品中的钯,用钨管原子化器,ETAAS 测定钯,回收率为 102~114%^[48]。另外,毛细管电泳也用作生物和环境 PGM 的分离测定^[17]。

4 检测手段

在对样品进行分离、富集后,对于环境和生物样品的 PGM 的分析,多采用 ICP-MS、GFAAS、伏安法、TXRF 和中子活化(NAA)等方法进行测定。虽然中子活化分析方法是测定 PGM 的有效技术^[44],但是它只是一种有效的参考方法,不适合作为一种常规手段普遍应用。

4.1 ICP-MS 和 ICP-AES

ICP-MS 综合了等离子体极高的离子化能力和质谱法的高分辨、高灵敏及多元素同时检测,已成为环境和生物样品中 PGM 分析最强有力的检测手段(表 1)。四极杆 ICP 质谱仪^[20,49]和具有磁扇场和电扇场结合的双聚焦的高分辨率质谱仪^[19,20,50]的应用,对于一些样品的测定可以不经过分离富集而直接进行测定,显示了极其诱人的发展前景,而同位素比测定更是 ICP-MS 方法所具有的特有功能。Gomez 等^[49]用 Q-ICP-MS 不经分离富集直接测定了空气颗粒物中的 Pt、Pd、Rh,并探讨了在分析过程中干扰的消除。Barbante 等^[50]用带有同心雾化器的双聚焦 ICP-MS 测定了极地高山的雪和冰中的 PGM,取样量不足 1mL,富集倍数高达 21~52 倍。Begerow 等^[19]用 HR-ICP-MS 测定了人尿中的铂。同位素稀释(ID)与 ICP-MS 联用^[28,51,52]也已应用于测定 PGM,Meisel 等用这种方法测定了地质标准样品,其中铂、钯、铑和铱的检出限分别为 0.77ng/g、0.18ng/g、0.1ng/g 和 0.12ng/g。ICP-AES 也应用于污染的生物样品中的 PGM 的分析^[53],Vlašánková 等^[30]分析了空气颗粒物中的 Pt 和 Pd,对于 1~20ng/50mL 的 Pt 和 Pd 纯溶液,加标回收率分别为 97~103%(Pt)和 99~101%(Pd)。Márcia 等^[33]采用了一种类似 ET-AAS 技术的 ETV-ICP-MS,优点在于较小的样品量和较通用的气动雾化更低的检出限,测定 Pt 为 0.6 ng/L、Rh 为 3.0 ng/L。最近,Motelica-Heino 等^[54]介绍了以激光烧蚀(Laser ablation)-ICP-MS 测定 PGM 的技术,优势在于直接分析环境样品中固体样品,避免了氧化物在 ICP-MS 检测中的干扰。

表 1-1: ICP-MS 和 ICP-AES 的应用

被测元素	样品	步骤	线性范围及检出限	参考文献
Pt, Pd, Ru	被污染的生物样品	高压灰化, CMDTC 吸附	Pd: 30ng/L; Pt: 100ng/L; Ru: 10ng/L	30
PGM	空气颗粒物, 工业碳黑标准物 NES No.8	微波消解, 吸附	—	40
Pt	尿液	紫外光解	0.5—200ng/L, 0.24ng/L	19
Pt, Pd, Ru	空气颗粒物	微波消解和干法灰化	Pt: 0.6 ng/L; Pd: 3.3 ng/L; Ru: 0.9 ng/L	49
Pt, Pd, Ru	尿液	微波消解和紫外光解	¹⁰⁶ Pd: 0.25ng/L; ¹⁹⁴ Pt: 0.03ng/L; ¹⁰³ Ru: 0.03ng/L	20
Pt, Pd, Ru	雪样和冰样	同心雾化	Pt: 0.008pg/g; Pd: 0.08pg/g; Ru: 0.02 pg/g	50

被测元素	样品	步骤	线性范围及检出限	参考文献
Rh, Pt	天然水和沉积物	微波消解, 离子交换	Pt: 14 pg	2 6
Pt, Pd, Ru	高速公路周围土壤	高压灰化, 离子交换	0.1-87 ng/g; Pt: 0.15ng/g; Pd: 0.075 ng/g; Ru: 0.015ng/g	5 1
Pt	城市公路灰尘和土壤, 血液, 尿液	湿法消解, 火试金法	—	1 8
Pt	天然水	氧化铝微型柱	4ng/L	3 7
Pt, Pd, Rh	空气颗粒物	微波消解 MD	Pt: 0.6 ng/g; Pd: 3.3 ng/g; Rh: 0.9 ng/g	5 5
Pt, Ru, Pd, Rh	生物样品	湿法消解, 二乙基二硫代磷酸盐络合, Triton X-100 浊点萃取	Pt: 0.6ng/L Ru: 0.7ng/L Pd: 6.0ng/L Rh: 3.0ng/L	3 3
Pd, Pt, Ir	血液	紫外光解	Pd: 0.2ng/L; Pt: 0.3ng/L Ir: 0.03ng/L;	2 1
Pd, Pt	尿液	紫外光解, 吡咯烷二硫代氨基甲酸盐吸附	Pd: 0.17 ng/L; Pt: 0.24ng/L	2 2

4.2 GFAAS 和 ET-AAS

GFAAS 和 ET-AAS 也是测定生物和环境样品中 PGM 的常用方法。但是常需要结合萃取、离子交换等分离富集方法, 才能达到分析的目的。为了达到更大的灵敏度, V. Hodge 等^[5 6]采用了多次进样技术, 一次进样干燥、小心灰化, 冷却后, 多次进样重复操作, 然后在 2450℃时原子化, 检测限为 15pg 的铂。

Table 1-2 : GFAAS 和 ET-AAS 的应用

被测元素	样品	步骤	线性范围及检出限	参考文献
Pd, Pt, Ru	被污染的生物样品	高压灰化, CMDTC 吸附	Pd: 30 ng/L Pt: 100ng/L Ru: 10ng/L	3 0
Pd, Au, Pt	尿液	紫外光解, 吡咯烷二硫代氨基甲酸盐吸附	Pd: 20ng/L Pt: 70ng/L	2 2
Pd	土壤	干法灰化, 丁基乙酰胺吸附, 1-戊醇萃取	500 ng/L	3 1
Pd	空气颗粒物	湿法消解, N,N-二乙基-N'-苯基硫脲吸附	0.2—14.6 pg/m ³	4 3
Pd	药物样品	亚胺基双乙酸乙基纤维素和丁二酮脲修饰纤维素吸附	0.39 μ g/L 0.42 μ g/L	4 2
PGM	标准物质	微波消解, 修饰的聚苯乙烯	—	2 7
Pt	葡萄酒	微波消解, 干法灰化	100pg	2 8
Pd	河水和海水	Mg-W 电解池, 电沉积	0.37 ng/ml	4 8

4.3 伏安法

吸附伏安法将富集与检测相结合,操作比较简便,广泛地用于测定生物及环境样品中 PGM 的测定^[16,17,25,57,58](表 3)。在铂的分析中,常采用 $0.36\text{molL}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 底液,加入甲醛将 Pt(IV)还原为 Pt(II),将 Pt(II)与硫酸脲络合形成 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{-N=CH}_2)_2]^{2+}$ 络合物吸附在悬汞电极的表面,电活性的金属络合物降低了汞电极表面的氢超电位,产生非常灵敏的催化电流,用微分脉冲法测定铂的检测限为 0.2pg 。C. León 等^[58]在 $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$ 底液中,采用两步沉积,第一步在 0v 吸附 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{-N=CH}_2)_2]^{2+}$,时间为 90s ;第二步在 -0.8v 吸附 $[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{-N=CH}_2)_2]^{3+}$,时间为 120s 。同时测定了 Pt 和 Rh,检测限分别是 21 pg L^{-1} 和 5.6pg L^{-1} 。这种方法非常灵敏,但是电极表面容易受到有机物的干扰,一般被测定溶液中碳的含量应小于 5% ,而且在测定前应避免硝酸的存在,对样品的处理使用干法灰化是最有效的方法。

4.4 其他方法

液相色谱^[16,17,59]、毛细管电泳^[17,60]、离子色谱^[41]和 TXRF^[24,29]等技术也用于环境和生物样品中的 PGM 测定。Czégény 用 TXRF 测定了空气粉尘中的铂和钯,检测限为 0.40ng/m^3 (Pt)和 0.08ng/m^3 (Pd)。Lucena 等^[3]采用了激光诱导破坏光谱法标记汽车尾气处理装置中三效催化剂里的 PGM,获得了满意的效果。

表 1-3: 伏安法的应用

被测元素	样品	步骤	线性范围及 检出限	参考文献
Pt	尿液, 血液, 血浆	高压灰化	$0.5\text{-}15\text{ ng/L}$ $0.8\text{-}6.9\text{ ng/L}$ $0.8\text{-}6.9\text{ng/L}$	5 7
Pt	血液, 尿液	—	$0.56\text{ }\mu\text{g/L}$ $0.18\text{ }\mu\text{g/L}$	6 1
Pt	空气尘埃	高压灰化	$0.6\text{-}130\text{ }\mu\text{g/kg}$	6 2
Pt	过滤集尘, 谷物, 黑麦草	高压灰化 HPA	$148\text{-}187\text{ ng}$ $80\text{ }\mu\text{g/kg}$ $320\text{-}1500\text{ ng/kg}$	2 5
Pt	城市排水沟沉积物	干法灰化	$1.7\text{-}3.8\text{ ng/L}$ (0.5ng/g)	6 3
Pd	生物样品	湿法消解	—	6 4
Pt, Ru	云杉树根	高压灰化	Pt: 21 pg/L ; Ru: 5.6 pg/L	5 8

5 结语

今后, 环境和生物样品中 PGM 分析的主要研究领域可能是: 对于某些复杂样品, 不同的样品处理方式, 分析结果差异较大^[8-9], 因此仍需研究采样、样品贮存及防止污染和损失等; 仪器造价较高, 但仍是今后研究发展的方向之一, 尤其是不经过分离富集并同时测定多元素的课题; 随着 PGM 应用范围的日益扩大, 其生物效应尚需深入研究。应该看到, 一种元素的反应性、生物相容性和毒理性质不仅仅与其总量相关, 而且还依赖于其化学形式、氧化态、化学键及与其它组分连接的方式, 因此 PGM 的形态研究将是一个重要领域。

6 论文主要构想

测定各种生物和环境样品中痕量、超痕量(ng/g 、 ng/L 、 pg/L)的 PGM 是一个具有挑战性的课题, 国内的研究也较少见。本文主要以钯元素为主要研究元素, 也会部分涉及到铂和铑, 研究的主要对象是针对北京市城市环境中道路表层土壤, 拟开展以下五个方面的工作:

- (1) 样品的采集和简单处理, 用扫描电镜进行定性和半定量分析, 初步确定北京城区公路表层土壤中主要成分是什么? 是否含有钯、铂和铑?
- (2) 土壤样品的采集、保存、处理及各种处理方法的比较。
- (3) 建立 1~2 个微孔滤膜——石墨炉原子吸收测定元素钯的方法, 优化实验条件, 并针对处理好的样品进行测定。
- (4) 选择 ICP-MS 作为建立方法的对照, 进行样品测试。
- (5) 初步分析北京城区公路表层土壤中钯的含量分布、成因及对策。

以下各章将介绍我们在这些方面所作的尝试与取得的结果。

参考文献

-
- [1] Rosner G and Merget R, in Dayan A D (Ed.), *Immunotoxicity of Metals and Immunotoxicology*, Plenum Press, New York, 1990, P.93
 - [2] Henne A, Wiesmiller G A and Leng. G in Konietzko J and Dupuis H (Eds.), *Handbuch der Arbeitsmedizin, Chapter IV-2.1.18*, Ecomed Verlag, Landsberg a. L., 1994, P.1
 - [3] Lucena P, Vadillo J M, Laserna J J. *Anal. Chem.*, 1999, 71: 4385

- [4] Dong Shou-an (董守安). *Analytical Laboratory* (分析实验室), 1988, 7(5-7): 161
- [5] Dong Shou-an (董守安). *Analytical Laboratory* (分析实验室), 1990, 9(4): 170
- [6] Dong Shou-an (董守安). *Analytical Laboratory* (分析实验室), 1992, 11(4): 78
- [7] Wu Rei-lin(吴瑞林), Wu Li-sheng(吴立生), Luo Yi-jiang(罗一江). *Analytical Laboratory* (分析实验室), 1998, 17(5):
- [8] Barefoot R R, Van Loon J C. *Talanta*. 1999, 49: 1
- [9] Pyrzyn'ska K. *Talanta*. 1998, 47: 841
- [1 0] Reddi G S and Rao C R M. *Analyst*. 1999, 124: 1531
- [1 1] Yi Bin Qu. *Analyst*. 1996, 121: 139
- [1 2] Rao C R M, Reddi G S. *Trends. Anal. Chem.*, 2000, 19(9): 565
- [1 3] Zang Shu-liang(臧树良). *Chemistry* (化学通报). 1997, 2: 8
- [1 4] Balcezak M. *Analyst*. 1997, 122: 67R
- [1 5] Wu Rei-lin(吴瑞林). *Precious Metals* (贵金属). 1985, 3: 73
- [1 6] Messerschmidt J, Alt F, Tögl G. *Anal. Chim. Acta.*, 1994, 291: 161
- [1 7] F. Alt F, Messerschmidt J, Weber G. *Anal. Chim. Acta.*, 1998, 359: 65
- [1 8] Farago M E, et al. *Analyst*. 1998, 123: 451
- [1 9] Begerow J, Turfeld M, Dunemann L. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, 11: 913
- [2 0] Krachler M, Alimonti A, Petrucci F, Irgolic K J, Forastiere F, Caroli S. *Anal. Chim. Acta.*, 1998, 363: 1
- [2 1] Begerow J, Turfeld M, Dunemann L. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, 12: 1095
- [2 2] Begerow J, Turfeld M, Dunemann L. *Anal. Chim. Acta.*, 1997, 340: 277
- [2 3] Nygren O, Vaughan G T, Florene T M, Morrison G M P, Warner I M, Dale L S, *Anal. Chem.*, 1990, 62: 1637
- [2 4] Messerschmidt J, Bohlen A V, Alt F and Klockenkämper R. *Analyst*. 2000, 125: 397
- [2 5] Hoppstock K, Alt F, Cammann K, Weber G. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1989, 335: 813
- [2 6] Colodner D C, Boyle E A, Edmond M. *Anal. Chem.*, 1993, 65: 1419
- [2 7] Kubrakova I V, Kudinova T F, Kuz'min N M, Kovalev I A, Tsysin G I, Zolotov Yu A. *Anal. Chim. Acta.*, 1996, 334: 167
- [2 8] Cabrera-Vique C, Teissedre P L, Cabanis M T, Cabanis C. *J. AOAC Int.*, 1997, 80: 57
- [2 9] Czégény Zs, Berente B, Óvári M, Tapia M G, Záray Gy. *Microchem. J.*, 1998, 59: 100
- [3 0] Lee M L, Tögl G, Beinrohr E, Tschöpel P. *Anal. Chim. Acta.*, 1993, 272: 193
- [3 1] Patel K S, Sharma P C, Hoffmann P. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2000, 367: 738
- [3 2] Anthemidis A N, Themeis D G. *Talanta*, 2001, 54: 37
- [3 3] Márci A M D S, Vera L A F, Adilson J C. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic*, 2001, 56(10): 1941
- [3 4] Zeng Ying(曾英), Chen Yue(陈悦), *Metallurgical Analysis* (冶金分析), 1997, 17(1): 26
- [3 5] M. Hall G E, Pelchat J C. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, 8: 1059

- [3 6] Cantarero A, Gomez M M, Camara C, Palacios M A. *Anal. Chim. Acta.*, 1994, 296: 205
- [3 7] Hidalgo M M, Gomej M M, Palacios M A. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1996, 354: 420
- [3 8] Mukai H, Ambe Y, Morita M. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, 5: 75
- [3 9] Akatsuka K, Hoshi S, McLaren J W, Berman S S. *Bunseki Kagaku*, 1994, 43: 67
- [4 0] Vlašánková R, Otruba V, Bendl J, Fišera M, Kanický V. *Talanta.*, 1999, 48: 839
- [4 1] Jerono U, Alt F, Messerschmidt J, and Tögl G. *Mikrochim. Acta.*, 1992, 108: 221
- [4 2] Lévai Á, Lásztity A, Zih-Perényi K, Horváth Zs. *Microchem. J.*, 1998, 58: 272
- [4 3] Tilch J, Schuster M, Schwarzer M. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2000, 367: 450
- [4 4] Schwarzer M, Schuster M, Henting R Von. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2000, 368: 240
- [4 5] Eller R, Alt F, Tögl G, Tobschll H. J. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 1989, 334: 723
- [4 6] Farago M E, Kavanagh P, Blanks R, Kelly J G. *Analyst*. 1998, 123: 451
- [4 7] Beinrohr E, Lee M L, Tschopel P. Tögl G. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1993, 244: 689
- [4 8] Ohta K, Ogauwa J, Mizuno T. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, 357: 995
- [4 9] Gomez M B, Gomez M M, Palacios M A. *Anal. Chim. Acta.*, 2000, 404: 285
- [5 0] Barbante C, Cozzi G, Capodaglio G, Velde K, Ferrari C, Veyseyre A, Boutron C, Scarponi G, Cesconl. P. *Anal. Chem.*, 1999, 71: 4125
- [5 1] Muller M, Heumann K G. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2000, 368: 109
- [5 2] Meisel T, Moser J, Wegscheider N F, Schoenberg R. *Analyet.* 2001, 126: 322
- [5 3] Ohashi A, Tsukahara S, Watarai H. *Anal. Chim. Acta.*, 1998, 364: 53
- [5 4] M Motelica-Heino, S Rauch, G M Morrison, O F X Donard. *Anal. Chim. Acta.*, 2001, 436: 233
- [5 5] M B Gomez, M M Gomez, M A Palacios. *Anal. Chim. Acta.*, 2000, 404: 285
- [5 6] Hodge V, Stallard M, Koide M, Goldberg E D. *Anal. Chem.*, 1986, 56: 616
- [5 7] Messerschmidt J, Alt F, Tögl G, Angerer J, Schaller K H. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1992, 343: 391
- [5 8] León C, Emons H, Ostapczuk P, Hoppstock K. *Anal. Chim. Acta.*, 1997, 356: 99
- [5 9] J M Sánchez, O Obrezkov. *J. Chromatogr. A*, 2000, 871: 217
- [6 0] Juan M S, Manuela H, Josef H, Victòria S. *Talanta.*, 2002, 56: 1061
- [6 1] Vaughan GT, Florence T M, *Sci. Total Environ.*, 1992, 111: 47
- [6 2] Alt F, Bambauer A, Hoppstock K, Mergler B, Tolg G. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1993, 346: 693
- [6 3] Chen W, Morrison G M. *Anal. Chim. Acta.*, 1994, 284: 587
- [6 4] Georgieva M, Pihlar B. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, 357: 874

第二章 扫描电镜-X射线能谱仪分析

扫描电镜-x射线能谱仪 (SEM-EDX) 具有显微形貌观测能力, 可对单个固体颗粒进行自动化分析, 对其化合物进行表征分析以及对其化学成份进行半定量分析; 其能谱分析的检出下限在 0.5% (质量百分数) 左右, 检测微粒的最小径长在 $0.1-0.3\mu\text{m}$ 之间。SEM-EDX 在解决环境污染问题方面有很大的实用性, 可以直接检测固体样品, 近些年来已应用于大气颗粒物^[1,2,3]、酸雨中不可溶成份^[4]以及矿石^[5,6]分析等方面。本文针对尘土样品以细小颗粒形态存在的特点, 使用 SEM-EDX 对北京城区公路尘土样品进行定性和半定量分析, 从而对主要元素的分布情况和铂、铑、钯等铂族金属的存在情况作出初步评估。

1 原理

1.1 扫描电镜基本原理

接收器将接收的由电子枪发射出来的高能电子束与样品物质交互作用后产生的各种相应信号, 经放大后送到显像管的栅极上, 从而在显像管荧屏上出现亮度不同的亮点。扫描电镜会根据亮度的不同, 采用逐点成像的方法, 把样品表面不同的特征, 按顺序成比例地转化为视频信号, 完成一帧图像, 即在荧光屏上显示的样品表面的各种特征图像。

1.2 X射线能谱仪基本原理

X射线能谱仪主要由检测系统、信号放大系统、数据处理系统和显示系统组成。从样品发出的特征 X 射线, 由 Si(Li) 二极管半导体检测器接收, 转换成电荷脉冲; 再由前置放大器和主放大器放大, 转换成电信号; 然后由多通道脉冲分析器将输入的电压脉冲按辐射度分别加以累积分析, 最后在荧光屏上显示出一组谱线图 (横坐标表示 X 光子的能量, 纵坐标表示 X 光子的强度)。根据谱线所对应的能量位置可以对被测元素进行定性分析; 根据相应谱线高度的校正计算, 可以对所含元素进行半定量分析。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器：H6010A 型扫描电镜，飞利浦 EDAX PV9900 型 X 射线能谱仪。

试剂：浓盐酸（优级纯），水为去离子水。

2.2 土壤样品的粘贴

先将样品台用浸有丙酮的脱脂棉擦洗干净，自然风干后，贴上一层双面胶，然后将烘干过筛后的土壤样品（土壤样品的详细处理过程见第三章）均匀地粘在样品台上（对于扫描电镜分析的样品台要先经过一次喷金，能谱分析的样品台用石墨型），留待电镜分析。

2.3 土壤样品的分析

2.3.1 扫描电镜分析土壤表面形态

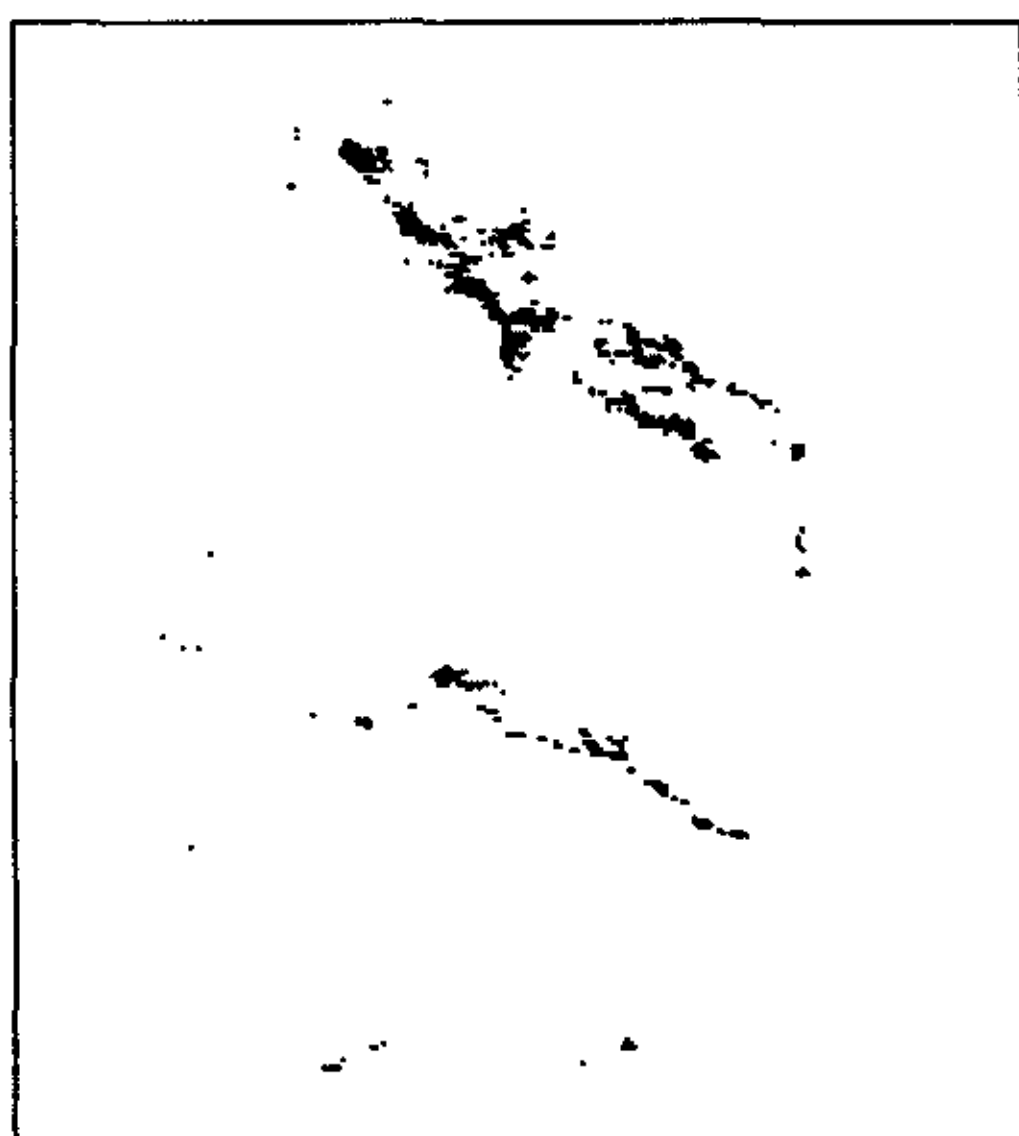


图 2-1 过 100 目筛（点扫描）

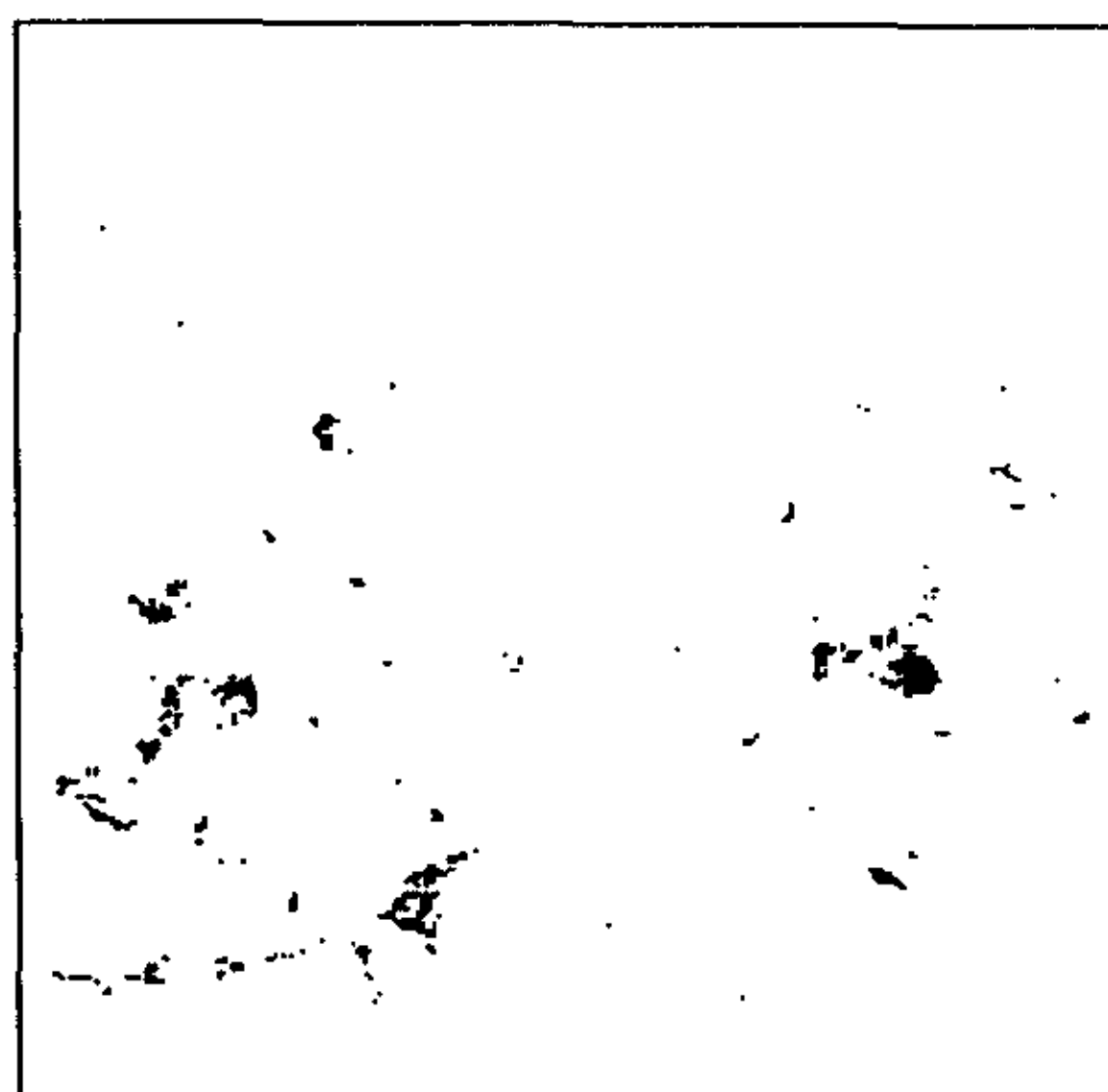


图 2-2 过 60 目筛（面扫描）

对同一地点的土壤样品（B7，分别过 60 目筛和 100 目筛处理）进行扫描电镜分析。其中过 100 目筛的样品进行点扫描，扫描所得图中可以较为明显的看到颗粒的形态——颗粒较小、粘着紧密、呈现块状结构，块状结构之间空隙较大，粗略测量径长大约 $40\mu\text{m}$ ；对过 60 目筛的样品进行点扫描时，效果较差，无法分辨颗粒形状，因此对其进行面扫描，乍一看其扫描图表面似乎有许多小颗粒，

实际上所得图像仅是一个颗粒的表面,由于表面明暗,高低不同而产生好像许多小颗粒的效果。所以要想得到一个较为理想的扫描效果图,需选用较小颗粒的过100目筛的样品进行扫描。

2.3.2 X-射线能谱仪分析

半定量分析的结果表明,要检测的元素在过60目筛后的土壤样品中检测不到,而过100目筛后的土壤样品经由X-射线能谱检测后,在谱图中可以直观看出所测样品中可检出元素的种类以及直观的含量差别。本实验最终选取半径小于 $125\mu\text{m}$ 的颗粒(过100目)进行X-射线能谱分析。

2.3.2.1 未经洗涤处理的土壤样品的分析

图2-3(A3点)和图2-4(B9点)所测样品没有经过任何洗涤处理,其中含有Si、Al、Fe、K、Ca等元素,同时有较少的重金属如Mo,以及贵金属Pt。研究谱图还可以发现在谱图中存在峰位重叠现象,其中Al与Br,Cl和Rh,Mo和Pt,K和Pd具有相同的峰能量值;在69keV峰能量点处Rh/Rd/Pt共存(实验中将此能量处的元素含量值强行定位为Rh的含量)。由于土壤样品中各种常见元素含量较高(g/g),而铂族元素含量又极低(ng/g),大量的峰位重叠必将会影响到铂(Pt),钯(Pd),铑(Rh)等的检测,使得在定性及半定量分析中分析的准确度降低,因此需要将常见的酸溶的元素预先除掉。



图2-3

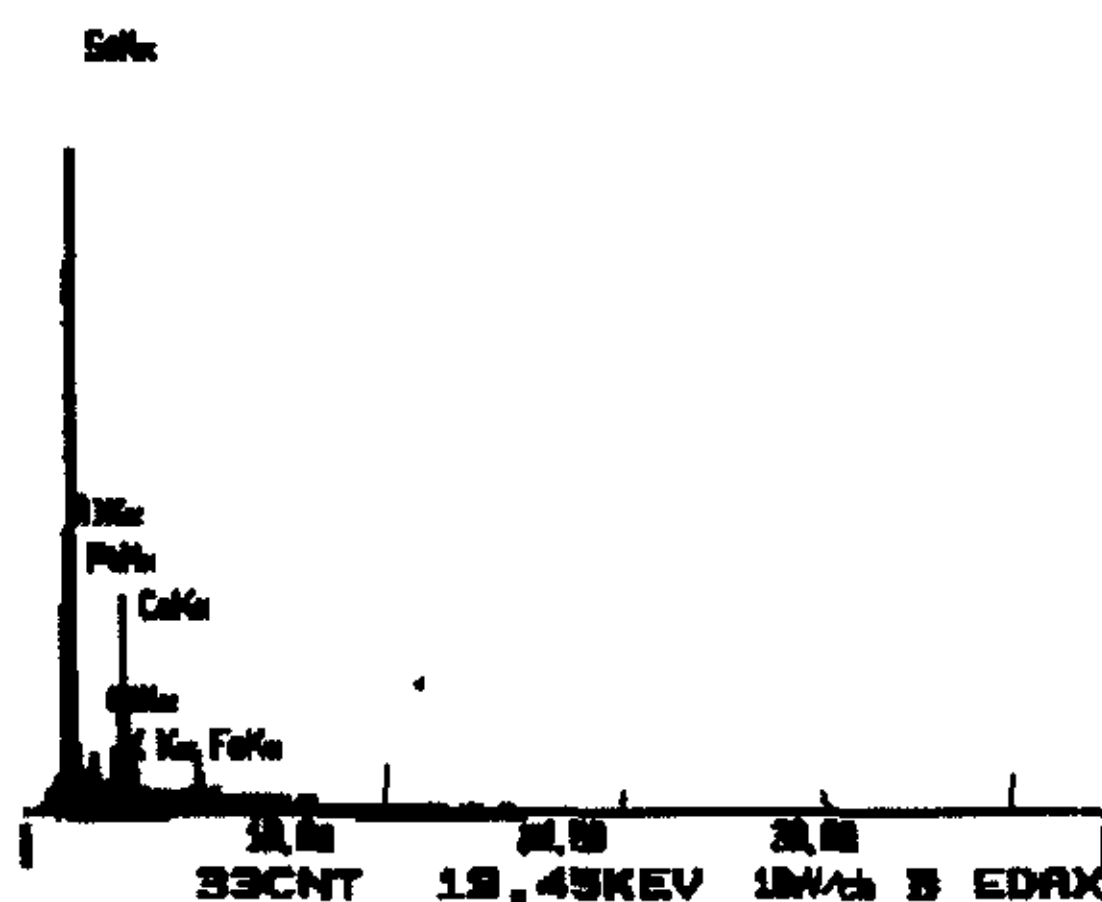


图2-4

2.3.2.2 简单洗涤处理后的土壤样品的分析

为了减少常见元素 Al、Si、K、Ca 等的峰位干扰,在测定前将土壤样品经过一定的洗涤处理,然后再进行能谱分析。将0.5g土壤样品分别用10mL去离子

水、10mL 1mol/L 稀盐酸、5mL 浓盐酸浸泡 2h，然后过滤，将剩余不溶物用去离子水洗涤干净后烘干，作电镜分析用。由图 2-5（A3 浓盐酸洗涤样）和图 2-6（A3 稀盐酸洗涤样）可直观看出，经过酸洗涤以后，K、Ca 等的出峰强度减弱，有利于其它含量较低元素的分析。详细半定量分析数据见表 2-1。

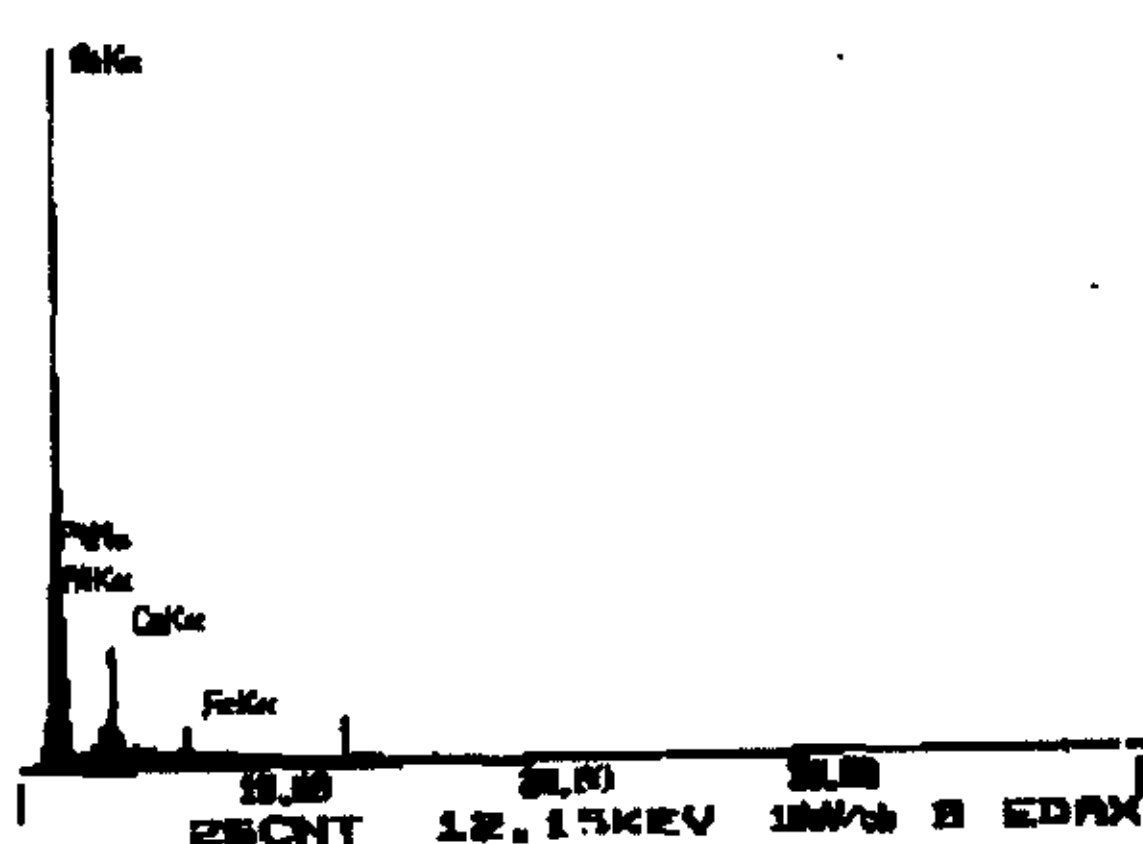


图2-5

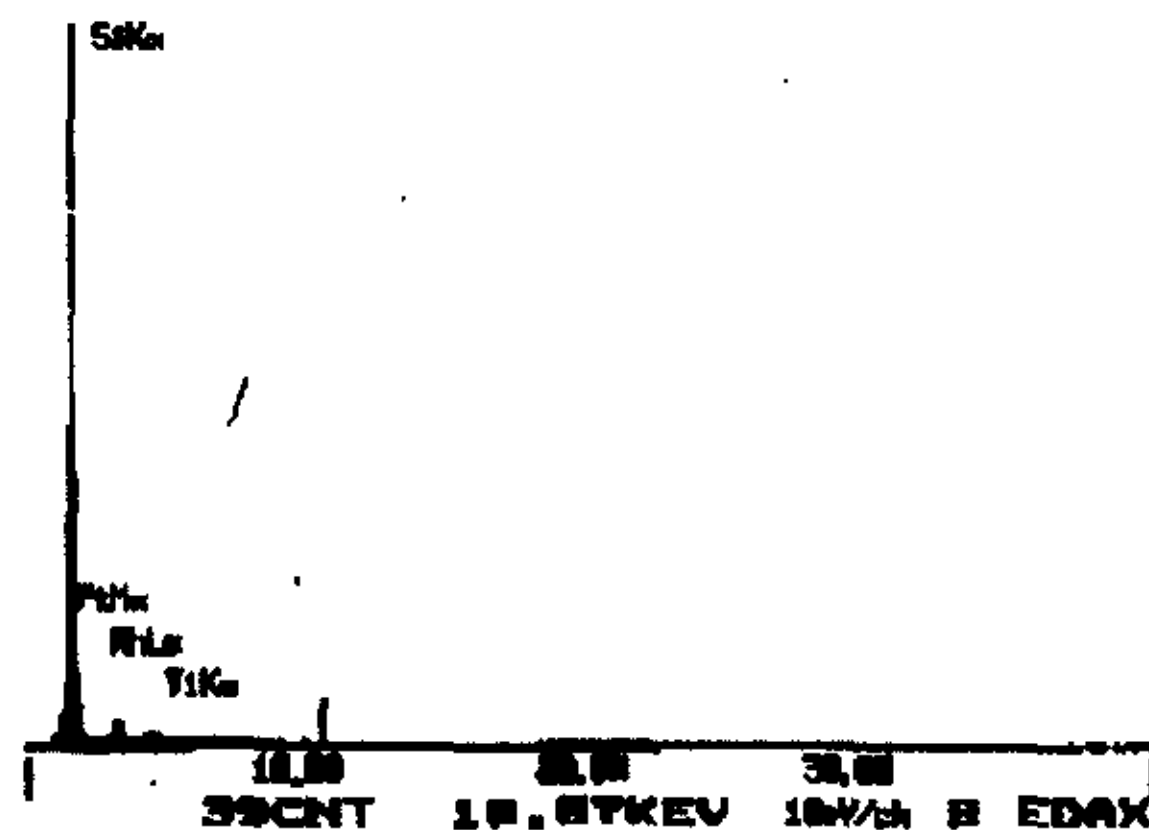


图2-6

表 2-1: 简单洗涤处理后土壤样品的分析结果(WT%)

样 品	Al	Si	Pt	Rh	Cl	K	Ca	Fe	Ti	V	Mg	Br	Mo	其它
A1(水)	11.91	44.38	3.34	0.93	3.03	9.10	10.95	16.35						
A1(稀)	14.52	50.17	3.68	1.49		6.3	3.33	20.51						
A1(浓)	14.36	60.21	3.41		1.48	6.1		12.16	2.36					
A3(水)	7.23	31.54	2.16	1.13	5.69	4.92	30.49	14.08	2.78					
A3(稀)	9.44	65.52	6.62		1.78		2.69	13.96						
A3(浓)	11.84	63.22	2.56		1.27	5.33	5.19	10.58						
A5(水)		61.99	5.17	1.17	3.89	3.7	3.26	10.09		0.26		10.47		
A5(稀)	12.86	48.41	1.79		2.84	5.13	3.34	24.06	1.57					
A5(浓)	11.25	65.5	4.91		3.3	8.71	1.02	5.31						
A7(水)	9.41	20.47	1.03	7.19	13.81	7.65	29.58	8.64			2.23			
A7(稀)	12.06	44.21	2.6	1.73	4.24	8.38	2.99	23.41		0.39				
A7(浓)		72.03	6.1	0.22	1.36	4.34	1.77	3.81				10.45		
A9(水)	8.63	48.31	2.33	0.25	2.06	5.59	21.42	10.72	0.7					
A9(稀)	14.69	51.14	1.16		0.69	7.3		18.91					6.11	
A9(浓)	13.56	62.78	2.87	0.27	1.97	3.29	9.19	5.67						Na:0.4
A9(浓)	10.96	67.89	4.65		1.77	6.45	1.08	5.09	1.82					

注：本章表中数据是在设定单点扫描所检测出的元素总量为 100%的基础上得到的。

由表 2-1 半定量分析结果可知，经过水洗涤后，土壤样品中常见元素 Al、Si、K、Ca 等的含量很高；经浓盐酸洗涤后，Cl 元素的峰信号增强，干扰 Rh 的检测；经 1mol/L 稀盐酸洗涤后，Cl 元素的峰信号减弱，有利于 Rh 的检测，同

时 Ti、V、Mo 等重金属的峰信号也因 Ca 等元素信号的相对减弱而变得明显。由此可见, 1mol/L 稀盐酸的洗涤效果最好。

A9(浓盐酸洗涤样)的分析结果表明, 在同一个样品台上, 不同扫描点的分析效果也不相同, 说明土壤样品并不均匀, 单点扫描的结论并不能准确反映土壤样品中元素含量的分布状况。为了得到更为准确的分析结果, 实验对其它采样点经 1mol/L 稀盐酸洗涤后的土壤样品作三点扫描的进一步分析(见表 2-2)。

表 2-2: 土壤样品电镜扫描分析续表

样 品	项 目	Al	Si	Pt	Cl	Rh	K	Ca	Fe	Mg	Mo	Ti	Br	Pb	其它
B2 稀 1	CPS		1065	14.7		1.0			46.9						
	WT%		81.9	6.58		0.34			11.2						
B2 稀 2	CPS	144	892	11.6			114	23.3	64.6						
	WT%	11.2	61.3	3.54			10.2	2.25	11.5						
B2 稀 3	CPS	182	649	9.5			108		155						Na:1.3
	WT%	15.4	48.1	2.56			8.55		25						Na:0.4
B4 稀 1	CPS	172	638	8.4	27.8		91.7		132						
	WT%	15.1	49.2	2.41	2.77		7.85		22.7						
B4 稀 2	CPS	146	733	9.6	9.2		60.9		82.3			14			
	WT%	13.2	58.8	3.25	1.07		5.97		16			1.68			
B4 稀 3	CPS	140	711	9.24	18.7		68.4		89.7			11.4			
	WT%	12.8	56.8	3.0	2.1		6.63		17.3			1.36			
B6 稀 1	CPS	138	549	4.3	31.7	2.3	45.1	15.1	85.5					17.8	
	WT%	14.2	49.6	1.46	3.94	0.64	4.81	1.7	17.7					5.9	
B6 稀 2	CPS	168	755	11.8			74.8	25.7	127			21.8			
	WT%	13.5	52.6	3.21			5.93	2.18	20.4			2.15			
B6 稀 3	CPS	135	769	11.1	15.4				80.5						
	WT%	12.7	64.5	4.17	1.97				16.6						
B8 稀 1	CPS	200	629	7.5	60.2	14.3	41.2	35.4	157		14.8				
	WT%	15.7	42.8	1.77	5.06	2.77	3.1	2.79	23.1		2.96				
B8 稀 2	CPS	206	549	6.07	35.8	4.1	121		110						
	WT%	18.2	44.9	1.77	3.61	0.97	10.8		19.8						
B8 稀 3	CPS	152	525		32.4		90.7	23.8	115		29.7				
	WT%	14.5	43		3.4		8.36	2.35	21.1		7.17				
B10 稀 1	CPS	182	696	6.6		3.0	246		46						
	WT%	14.6	51.9	1.98		0.72	22.2		8.61						
B10 稀 2	CPS	158	855	10.3		2.8	64.8	20.7	80.3			23.7			
	WT%	12.1	57.1	2.88		0.63	5.29	6.17	13.4			2.45			
B10 稀 3	CPS		808	11.5		2.8	39.2		66.2				79.6		
	WT%		67.3	4.36		0.83	4.14		13.3				10.1		
B12 稀 1	CPS	123	1058	18.4		4.1	34	46	33.3						
	WT%	9.21	69.8	6.01		1.06	3.23	4.58	6.13						

样 品	项 目	Al	Si	Pt	Cl	Rh	K	Ca	Fe	Mg	Mo	Ti	Br	Pb	其它
B12 稀 2	CPS	205	496	8.2	12.5		41.6	23.2	98		4.0				
	WT%	20.5	47.4	2.81	1.49		4.23	2.50	19.9		1.17				
B12 稀 3	CPS	142	1001	16.6	16.2	3.2		21.4	50						
	WT%	10.9	69.4	5.57	1.87	0.84		2.12	9.32						
B14 稀 1	CPS	166	857	5.6	13.7	1.3	65.9	51.2	91.2						
	WT%	12.8	58.6	1.61	1.35	0.28	5.49	4.55	15.4						
B14 稀 2	CPS	184	515	4.1	67.6	7.3	114	52.8	80		16.2				
	WT%	16.1	40.6	1.12	6.72	1.68	10.3	5.22	14.4		3.78				
B14 稀 3	CPS	162	627	7.1	16.2		67.3		197						
	WT%	14.3	46.4	1.87	1.46		5.21		30.8						
C1 稀 1	CPS	119	865	9.3	16.9	1.7	42	89.6	103						
	WT%	9.49	57.4	2.61	1.64	0.37	3.48	7.81	17.2						
C1 稀 2	CPS	171	645	6.1	21.3	1.3	129		112						
	WT%	14.9	49.8	1.79	2.15	0.29	11.3		19.8						
C1 稀 3	CPS	149	635	6.0	31.7	2.1	69.7	76.6	90		0.8				
	WT%	13.4	50	1.81	3.35	0.52	6.39	7.57	16.8		0.21				
C3 稀 1	CPS		914	11.8		3.5	63.5		99				142		
	WT%		62.1	3.4		0.77	4.99		14.9				13.9		
C3 稀 2	CPS	135	683	11.2	7.3		32.7	217	152			10.3			
	WT%	10.7	44.1	2.58	0.6		2.28	16.2	22.6			0.95			
C3 稀 3	CPS	157	768	8.6	7.8		93	56.8	99						
	WT%	12.8	54.2	2.45	0.77		7.76	5.13	16.9						
C5 稀 1	CPS		1088	12.9			84.7		57.8				116		
	WT%		69.2	3.88			6.96		9.13				10.8		
C5 稀 2	CPS		1174	16.9			38.4		58						
	WT%		77.8	6.27			4.08		11.8						
C5 稀 3	CPS	92.2	973	11.6			99.8		52.5						
	WT%	7.63	68.3	3.99			9.85		10.3						
C7 稀 1	CPS	187	630	8.72	22.8	1.22	121		139		4.91				
	WT%	15.6	46.3	2.31	2.12	0.26	9.72		22.6		1.11				
C7 稀 2	CPS	156	670	6.3	7.1		152	71	80.6						V:0.8
	WT%	13.2	49.7	1.82	0.71		13.1	6.84	14.5						V:0.1
C7 稀 3	CPS	73.1	893	11.2	18.7	1.9			57.2		7.8				
	WT%	6.93	70.5	4.38	2.54	0.59			12.4		2.6				
C9 稀 1	CPS	85	706	14			96		101						I:0.7
	WT%	8.46	56.9	4.73			9.58		20.2						I:0.2
C9 稀 2	CPS	78.3	625	13.4			45.3		93.8			20.7			
	WT%	8.86	57.2	5.1			5.09		20.9			2.83			
C9 稀 3	CPS	172	670	10.3		2.5	75.1		169		13.2				
	WT%	14.4	47.7	2.66		0.52	5.84		26.0		2.91				
C11 稀 1	CPS	189	702	8.2			80	65.2	115						
	WT%	15.3	51.1	2.29			6.45	5.68	19.2						

样 品	项 目	Al	Si	Pt	Cl	Rh	K	Ca	Fe	Mg	Mo	Ti	Br	Pb	其它
C11 稀 2	CPS	102	970	13.5			52		96.2						
	WT%	8.36	65.8	4.25			4.66		20.0						
C11 稀 3	CPS	162	771	8.3			102		75.4						
	WT%	13.8	59.5	2.74			9.64		14.3						
C13 稀 1	CPS	119	458	5.25	55.3	5.2	114	77.2	159		13				
	WT%	11.5	35.2	1.31	5.01	1.09	9.35	6.92	26.9		2.77				
C13 稀 2	CPS		970	10.9	8.4		78.6		70.5			7.9	147		
	WT%		64.5	3.18	0.82		6.25		10.8			0.76	13.8		
C13 稀 3	CPS	154	597	7.1	52.1	5.3	49.3	51.8	85.5			11.1			
	WT%	14.3	48.9	2.2	5.64	1.31	4.72	5.27	16.4			1.33			
C15 稀 1	CPS	112	807		15.6		46.6	78	125						
	WT%	9.59	56.5		1.53		3.87	6.96	21.5						
C15 稀 2	CPS		948		9.0		43.1		75				110		
	WT%		70.0		1.0		3.92		13.3				11.8		
C15 稀 3	CPS	161	861		12		44.7		84.3						
	WT%	13.4	65.2		1.35		4.22		15.9						
D1 稀 1	CPS	125	963				62.5		53						
	WT%	10.5	72.3				6.39		10.9						
D1 稀 2	CPS	159	840	10.2			323		48.4						
	WT%	11.3	52.5	2.68			25.5		7.98						
D1 稀 3	CPS	112	787	10.6		3.4		17.2	64					23	Cr:19
	WT%	10.2	60.9	3.54		0.94		1.8	12.4					7.62	Cr:2.6
D3 稀 1	CPS	109	1110	19.5		0.94		48	32.1						
	WT%	8.28	73.8	6.74		0.25		4.87	6.08						
D3 稀 2	CPS	115	985	11.5		0.57	59.4	47.2	124						
	WT%	8.60	60.6	3.08		0.12	4.57	3.86	19.2						
D3 稀 3	CPS	156	786	9.85			211		67.7						
	WT%	12.3	54.8	2.85			18.1		11.9						
D5 稀 1	CPS		1157	16.3					37.4				134		
	WT%		76.3	5.39					6.14				12.2		
D5 稀 2	CPS	201	806	9.0			163		88.8			13.8			
	WT%	14.8	54.2	2.45			12.9		14.3			1.39			
D5 稀 3	CPS	176	808	12.6			49	44	59.4		2.2				
	WT%	14.4	60.8	4.11			4.63	4.4	11.1		0.63				
D7 稀 1	CPS		1140	12.8					52.2						
	WT%		82.7	5.48					11.8						
D7 稀 2	CPS	156	787	9.2			83.9	33	123						
	WT%	12.7	54.9	2.56			6.8	2.88	20.2						
D7 稀 3	CPS	150	708	6.9			97	73.2	161			19			
	WT%	12.1	47.3	1.69			7.04	5.74	24.3			1.77			
D9 稀 1	CPS	95.3	885	10.8					46.3	80.3					
	WT%	8.59	66.9	3.84					4.79	15.9					

样 品	项 目	Al	Si	Pt	Cl	Rh	K	Ca	Fe	Mg	Mo	Ti	Br	Pb	其它
D9 稀 2	CPS	130	700	9.7		6.5	63.9	73.2	212						Rb:26
	WT%	10.6	43.8	2.09		1.12	4.08	4.97	27.6						Rb:5.8
D9 稀 3	CPS		333	2.4		2.9			835		7.1				
	WT%		18.5	0.34		0.34			75.4		0.85				
D11 稀 1	CPS	93.7	657	13.5			122		77.5						
	WT%	9.59	56.0	4.81			13.0		16.6						
D11 稀 2	CPS	34.2	362	9.9					88.4						
	WT%	6.93	55.7	6.11					31.3						
D11 稀 3	CPS	138	528	10.3			128		138			11.8			
	WT%	13.9	44.7	3.09			11.6		25.5			1.34			
D13 稀 1	CPS	155	750	8.6			196		85.7			17.2			
	WT%	12.5	52.4	2.4			16.3		14.7			1.83			
D13 稀 2	CPS	81.9	932	14.8		2.9		53.5	99.6						
	WT%	7.03	64.6	4.68		0.73		5.06	17.9						
D13 稀 3	CPS		866	16.7					45.8						
	WT%		78.9	8.51					12.6						
D15 稀 1	CPS	136	732	11.5			129	32.7	114			15.6			
	WT%	11.3	51.4	3.16			10.6	2.93	19.0			1.62			
D15 稀 2	CPS	159	726	12.9		1.7	179		66						
	WT%	13.2	54	3.92		0.42	16.3		12.2						
D15 稀 3	CPS	177	778	10.9		0.73	214		59.3						
	WT%	13.4	54.3	3.13		0.17	18.4		10.4						
E1 稀 1	CPS	142	781	11.1	6.0		53.4	107	219						
	WT%	10.6	46.7	2.41	0.45		3.44	7.34	29.1						
E1 稀 2	CPS	133	847	11.7	2.1		117	54.8	71.7			7.7			
	WT%	10.5	57.4	3.38	0.21		10.0	5.12	12.5			0.84			
E1 稀 3	CPS		916	12.3		2.23	60.5						121		
	WT%		74.5	5		0.69	6.72						13.1		
E3 稀 1	CPS		839	7.2	15.6		47.2		76.6		26		140		
	WT%		59.5	2.11	1.58		3.99		12.1		6.33		14.2		
E3 稀 2	CPS	171	650	1.8	17.8		112		67.5		26.7				
	WT%	15.0	51.7	0.56	2		10.9		12.9		6.99				
E3 稀 3	CPS	172	762	14.4			68.1		64.4			6.7			
	WT%	14.8	60.4	4.9			6.72		12.5			0.81			
E5 稀 1	CPS	161	692	8.7	11.8		132	40.7	129			30			
	WT%	12.9	47.2	2.2	1.03		10.1	3.38	20.3			2.91			
E5 稀 2	CPS	218	741	8.4	5.96		298		51.7						
	WT%	15.6	49.5	2.19	0.54		23.6		8.55						
E5 稀 3	CPS	164	940	9.2		3.6	109		48.9						
	WT%	12.4	64.9	2.95		0.9	10.0		8.88						
E7 稀 1	CPS	172	679	9.7	12.3		205		129						
	WT%	13.7	46.7	2.47	1.09		15.7		20.3						

样 品	项 目	Al	Si	Pt	Cl	Rh	K	Ca	Fe	Mg	Mo	Ti	Br	Pb	其它
E7 稀 2	CPS	217	799	8.5	17.2		58.4	94	64						
	WT%	16.1	55.6	2.42	1.69		4.86	8.4	10.9						
E7 稀 3	CPS	89.4	937	13.6	30.8		46.2		57.6						
	WT%	7.64	67.7	4.76	3.72		4.77		11.5						
E9 稀 1	CPS	138	821	10.1	23		98.5		130						
	WT%	11	55.2	2.77	2.17		7.94		20.9						
E9 稀 2	CPS	147	169	4.3	35.8	1.9	82.9	25.4	115		19.8				
	WT%	12.5	48.7	1.19	3.52	0.43	7.12	2.33	19.6		4.59				
E9 稀 3	CPS	158	852	11.1	15.3		56.7	47.4	72.3						
	WT%	12.5	59.7	3.37	1.59		5	4.44	13.4						
E11 稀 1	CPS	121	1033	11.7	16.8		56		93						
	WT%	9.08	65.6	3.46	1.69		4.75		15.4						
E11 稀 2	CPS	137	764	12.4	30	3.3	67.2	21	118						
	WT%	11.4	53.9	3.5	2.95	0.74	5.71	1.90	19.9						
E11 稀 3	CPS	155	660	8.36	36.2	2.83	80.5	30.5	150		7.9	26.6			
	WT%	12.8	45.4	2.07	3.17	0.57	6.16	2.49	23.3		1.66	2.53			
E13 稀 1	CPS	100	1063	18.4	8.3		67		60						
	WT%	7.63	68.8	5.82	0.91		6.18		10.8						
E13 稀 2	CPS	184	555	7.4		12.4	155		215			24.3			
	WT%	15.1	38.1	1.65		2.21	10.6		30.3			2.09			
E13 稀 3	CPS	195	668	9.2	8.8		205		112			28			
	WT%	15.1	45.9	2.3	0.77		15.5		17.7			2.73			
F2 稀 1	CPS	124	976	7.7	26.4		62		56.9						
	WT%	9.79	67.9	2.59	3.01		5.95		10.8						
F2 稀 2	CPS	133	860	12.5	44.3	2.34	87.7		106						
	WT%	10.4	56.7	3.46	4.25	0.51	7.32		17.4						
F2 稀 3	CPS	127	808	15.9	25.4	1.6	33.3		78						
	WT%	11.1	61.8	5.37	2.97	0.43	3.33		15						
F4 稀 1	CPS	158	749	9.7	4.5		65	6913	139			13.1			
	WT%	12.7	50.8	2.53	0.4		4.95	5.63	21.8			1.28			
F4 稀 2	CPS	195	486	3.9	47.6	3.2	46.4	31.3	81.2		16.7				
	WT%	18.9	44.4	1.26	5.52	0.85	4.77	3.39	16.4		4.57				
F4 稀 3	CPS	171	699	7.5	13.4		61.3	58.4	233						
	WT%	13.3	44.5	1.66	1.03		4.02	4.07	31.5						
F6 稀 1	CPS	153	812	11.7	9.2			8214	63						
	WT%	12.9	61.9	3.92	1.06			8.25	12.1						
F6 稀 2	CPS	263	607	6.6	5.4		57	224	47.9						
	WT%	19.8	45.3	1.79	0.51		4.59	19.7	8.29						
F6 稀 3	CPS	212	685	8.9	14.6		58.8	73	131						
	WT%	16.7	48.6	2.34	1.32		4.53	5.98	20.3						
F8 稀 1	CPS	139	902	14.7	50.2	3.7						9.3			
	WT%	11.7	72.4	6.13	7.22	1.21						1.35			

样 品	项 目	Al	Si	Pt	Cl	Rh	K	Ca	Fe	Mg	Mo	Ti	Br	Pb	其它
F8 稀 2	CPS	911	11.2	42.3	1.1		13.8	90					118		
	WT%	64.0	3.44	4.34	0.25		1.21	14.5					12.2		
F8 稀 3	CPS	136	913	12.3	31	0.6			91						
	WT%	11.1	65.0	3.99	3.42	0.16			16.3						
F10 稀 1	CPS	179	569	6.6	23		190		162						
	WT%	15.1	41.3	1.63	2.01		14.4		25.5						
F10 稀 2	CPS	213	630	8.0	18		114	75.5	97.7			12			
	WT%	17.0	46.1	2.12	1.67		9.1	6.6	16.2			1.2			
F10 稀 3	CPS	207	657	8.6	30		63	57.2	97			7.8			
	WT%	17.0	50.0	2.46	2.94		5.34	5.18	16.8			0.83			

由表 2-2 数据可知,各个地区土壤样品所含元素种类并不相同,即使相同元素的含量从表观上看差异也较大。为了得到更加具体的半定量分析结果,将表 2-1 和表 2-2 的数据进行 3 次平均折合,详细情况见表 2-3。

表 2-3: 各区元素三次平均值含量 (WT%)

	Al	Si	Pt	Cl	Rh	K	Ca	Fe	Mg	Mo	Ti	Br	Pb	其它
A1	13.6	51.4	3.48	2.26	1.21	7.17	4.76	16.3			2.36			
A3	9.5	53.4	3.78	2.91	1.13	5.13	11.1	12.9			2.78			
A5	12.0	58.6	3.96	3.34	1.17	5.85	2.54	13.2			1.57	10.5		V: 0.26
A7	10.7	45.6	3.24	6.47	3.04	6.79	11.4	13.2	2.23					V: 0.39
A9	12.6	57.5	2.75	1.62	0.26	5.66	10.6	10.1		6.11	1.11			
B2	13.3	63.8	4.23		0.34	9.38		15.9						
B4	13.7	54.9	2.89	1.98		6.82		18.7			1.52			
B6	13.5	55.6	2.95	2.96	0.64	5.37	1.94	18.2			2.15		5.90	
B8	16.1	43.6	1.77	4.02	1.84	7.42	2.57	21.3		3.38				
B10	13.4	58.8	3.07		0.73	10.5	6.17	11.8			2.45	10.1		
B12	13.5	62.2	4.8	1.68	0.95	3.73	3.07	11.8		1.17				
B14	14.4	48.5	1.53	3.18	0.98	7.00	4.88	20.2		3.78				
C1	12.6	52.4	2.07	2.38	0.39	7.06	7.69	17.9		0.21				
C3	11.8	53.5	2.81	0.68	0.77	5.21	9.00	18.1			0.95	13.9		
C5	7.63	71.8	3.42			6.96		10.4				10.8		
C7	11.9	55.5	2.84	1.79	0.42	11.4	6.84	16.5		1.86				
C9	10.6	53.9	4.16		0.52	6.84		22.4		2.91	2.83			
C11	12.5	58.8	3.09			6.92	5.68	17.8						
C13	12.9	49.5	2.23	3.82	1.20	6.77	6.10	18.0		2.77	1.04	13.8		
C15	11.5	63.9		1.29		4.00	6.96	16.9				11.8		
D1	10.7	61.9	3.11		0.94	15.9	1.80	10.4					7.62	Cr: 2.6
D3	9.73	63.1	4.22		0.18	11.3	4.36	12.4						
D5	14.6	63.8	3.98			8.76	4.4	10.5		0.63	1.39	12.2		
D7	12.4	61.6	3.24			4.61	4.31	18.8			1.77			

	Al	Si	Pt	Cl	Rh	K	Ca	Fe	Mg	Mo	Ti	Br	Pb	其它
D9	9.6	43.1	2.09		0.73	4.08	4.97	35.9	15.9	0.85				Rb: 5.8
D11	10.1	52.1	4.67			12.3		24.5			1.34			
D13	9.76	65.3	5.20		0.73	16.3	5.06	15.1			1.83			
D15	12.6	53.2	3.40		0.20	15.1	2.93	13.9			1.62			
E1	10.6	59.5	3.60	0.33	0.69	6.72	6.23	20.8			0.84	13.1		
E3	14.9	57.2	2.52	1.79		7.2		12.5		6.66	0.81	14.2		
E5	13.6	53.9	2.45	0.78	0.9	14.6	3.38	12.6			2.91			
E7	12.5	56.7	3.22	2.17		8.44	8.4	14.2						
E7	12	54.5	2.44	2.43	0.43	6.69	3.38	18		4.59				
E11	11.1	55	3.01	2.6	0.66	5.54	2.2	19.5		1.66	2.53			
E13	12.6	50.9	3.26	0.84	2.21	10.8		19.6			2.73			
F2	10.4	62.1	3.81	3.41	0.47	5.53		14.4						
F4	15	46.6	1.82	2.32	0.85	4.58	4.36			4.57	1.28			
F6	16.5	57.9	2.68	0.96		4.56	11.3	13.6						
F8	28.9	46.9	4.82	3.63	0.68	1.21	14.5	16.3		1.35	12.2			
F10	49.1	45.8	2.07	2.21		96.1	5.89	19.5		1.02				

比较表 2—1 和表 2—3 的数据可知：(1) 各个采样点土壤样品中，Al、Si、K、Ca 和 Fe 五种土壤常见元素的含量相差不大；氯的变化最为明显，整个 D 区几乎不存在 Cl 元素，其它各区 Cl 元素含量相差较大；铂族金属 Pt 和 Rh 以及重金属 Mo 和 Ti 有一定的数值，但各区分布不均匀。(2) 经稀盐酸洗涤后，Si、Al、Fe 的含量仍然较高，Ca 的含量相对水洗涤后明显减少，由此对各元素的存在形态可以有一个初步了解：土壤中金属元素 Al、Fe 主要以不溶于稀酸的硅酸盐状态存在；Ca 元素除了以一定的硅酸盐状态存在外，还有很大一部分以不溶于水但溶于稀酸的化合物状态存在，如碳酸盐等。

3 结论

由 X 射线能谱仪的半定量分析结果可知，各个采样点土壤样品中 Al、Si、K、Fe、Ca 等常见元素含量基本一致；存在一定量的铂族金属 Pt 和 Rh 以及重金属 Mo 和 Ti。重金属污染程度，以 C 区（人大四通桥——三元桥路段）较轻；E 区（紫竹桥——航天桥路段）与 F 区（公主坟新兴桥停车场——六里桥长途站路段）较重；A 区、B 区和 D 区污染程度相差不大，虽然污染不象 E 区和 F 区那样严重，但仍有一定程度的轻微污染。

虽然扫描电镜-x射线能谱仪(SEM-EDX)分析具有简洁快速定性和半定量分析固体样品的特点,对于环境分析具有较高的应用价值,但是由于Si(Li)二极管半导体检测器仅可检测Na(11)-U(92)之间的元素且元素相对检出含量必须高于0.5%,对于我们所要检测的铂族金属元素(超痕量级)来说灵敏度较低,必须事先对样品进行简单的酸处理,以增大所需检测的铂族金属的相对含量,使得实验过程变得比较繁琐;此外能谱重叠干扰严重,使得x射线能谱仪分析的准确度降低,实验中Mo和Pt, Cl和Rh, K和Pd, Pt、Rh和Pd峰位重叠以及Pt、Rh和Pd共生等现象,使得Pt、Rh和Pd的分析数据严重受K和Cl影响,分析数据可能存在较大差。要想得到准确的Pt、Rh和Pd含量,必须将样品彻底消解后^侯进行检测,详见第四、五两章。

参考文献

- [1] 董树屏,刘涛,孙大勇等。用扫描电镜技术识别广州市大气颗粒物主要种类,岩矿测试, 2001, 20(3): 202-207
- [2] 张红,侯涛,范文标。晋城市大气颗粒物的电镜分析及来源鉴别,山西大学学报(自然科学版), 2000, 23(2): 182-185
- [3] 刘成德,贾红,齐建兵等。青岛大气颗粒物的扫描电镜研究和污染源识别,环境科学研究, 1994, 7(3): 10-16
- [4] 张铮,曹继红。贵林酸雨中不可溶成份的电镜分析,环境科学学报, 1994, 14(3): 287-292
- [5] 聂继红,高澜。用扫描电镜和能谱仪进行金矿鉴定的研究,分析测试学报, 1997, 16(1): 42-44
- [6] 盛贵仙,王晓华,米会军。粉末试样的扫描电镜观察方法,粉末冶金技术, 1994, 12(3): 217-219

第三章 北京城区公路土壤样品的处理

1 容器的选择和处理

在超痕量分析中待测元素的含量极低,对试样采集、预处理、贮存和消解所用容器都有严格要求,其中任何一个环节的污染和损失,都会对实验结果造成很大的影响。

1.1 采样容器的选择

使用非金属材料的精细毛刷采集公路两边的土壤,用牛皮纸的大信封盛放新采取的土壤;在洁净的白纸上风干;用聚乙烯材料的塑料瓶盛放风干后的土壤,于干燥器中保存。

选择尼龙丝制 20 目、60 目、100 目筛筛分风干后的土壤样品。

1.2 贮存容器的选择

用于超痕量分析的容器材料^[1]要求化学稳定性和热稳定性要好且纯度要高,主要有聚四氟乙烯、聚乙烯、石英、铂和硬质玻璃。其中聚四氟乙烯的抗化学腐蚀能力和热稳定性都优于其它材料,可抵抗氢氟酸的腐蚀,实验用其作土壤样品的消解容器;用热稳定性较好,对酸、碱、盐的水溶液均很稳定的高压聚乙烯材料作分析中溶液、固体样品等的贮存容器。

1.3 反应容器的选择

石英材料的器皿价格昂贵,聚乙烯塑料必须在低于 60℃ 的温度下工作,而大部分超痕量反应一般都需要加热,以石英和聚乙烯材料作反应容器不适合。硬质玻璃有较好的化学稳定性和热稳定性、价格低廉、在玻璃的化学组分中不含有铂、铯、钡等贵金属,且反应体系一般都具有一定的酸度,在反应的 1~2 个小时内吸附作用并不明显。因此,在分析过程中用硬质玻璃材料的比色管作反应器皿。

1.4 容器的处理

塑料瓶和玻璃器皿在使用前,先用 10% 硝酸和 10% 盐酸的混合溶液浸泡 48 小时,然后用去离子水漂洗三次,风干或烘干后,备用。

2 土壤样品的采集

2.1 采样区的划分

选取车流量较大及堵车严重的北京市二环, 三环主路两侧边土壤作为研究对象。考虑到铂族金属含量与车流量, 车速及尾气排放量有关, 采样点选取在加油站, 车站以及立交桥处附近。采样时将二环和三环主路分为六个区, A 区: 前门—北京站路段, B 区: 复兴门—官园—西直门路段, C 区: 人民大学(四通桥)—三元桥路段, D 区: 东直门桥—航天桥路段, E 区: 紫竹桥—航天桥路段, F 区: 公主坟新兴桥停车场—六里桥长途站路段。

2.2 采样

采样时间为 2002 年 1 月份。采取靠近路边约 3m^2 左右较细的土壤, 并根据每个采样区根据情况的不同, 分别选取 10—15 个采样点, 每个采样点的取样量都在 200 克左右。其中 A 区选取了 9 个点, 分别标记为 A1~A9; B 区选取了 14 个点, 分别标记为 B1~B14; C 区选取了 15 个点, 分别标记为 C1~C15; D 区选取了 15 个点, 分别标记为 D1~D15; E 区选取了 10 个点, 分别标记为 E1~E13; F 区选取了 10 个点, 分别标记为 F1~F10, 共计 76 个采样点。

2.3 土壤样品的前处理

将土壤样品于自然状态下风干 24 小时, 简单的研磨粉碎后, 过 20 目筛粗筛, 除去其中的大块沙石和树叶枝条等; 然后于 105°C 的烘箱内烘 4h, 除去其中的水分, 再冷却至室温。

将烘干后的土样, 先过 60 目筛, 然后过 100 目筛, 得到颗粒大小不同的样品, 并将样品盛放在洁净的 250mL 聚乙烯细口塑料瓶中, 贴上标签(标明采样地区, 采样时间, 样品编号, 采样人), 留待分析。

3 土壤样品的消解

3.1 消解体系的初步探讨

固体样品的测定无法直接进行, 测定前需要经过一定的预处理, 将其中的待测元素以离子态转移到溶液当中, 然后用不同的仪器进行分析。

微波消解方式, 虽然可以较好的溶样, 但一次溶样量太少且耗酸量较大, 无

法满足超痕量级土壤样品中铂族金属分离富集的测定要求。目前关于土壤的消解方式大多都采用湿法消解,常用的消解体系为浓酸消解体系,如王水—氢氟酸体系^[2]、王水—高氯酸体系^[3]、浓硝酸—浓硫酸体系^[4]等。由于铂只溶于王水,钯溶于王水和煮沸的浓硫酸,铑溶于煮沸的浓硫酸和热的氢溴酸^[5],且因为土壤中存在大量的有机质,需要加入一定的氧化剂以消除有机质的影响,实验比较了浓硝酸—双氧水体系、浓硫酸—氢氟酸体系、浓硝酸—高氯酸体系、浓硫酸—高氯酸体系、浓硫酸—双氧水体系、浓硫酸—浓磷酸—浓硝酸体系等混酸消解体系的消解效果。

3.1.1 单一消解体系

称取4份1.0000g的土壤样品,置于100mL的锥形瓶中,分别加入8mL浓硫酸、10mL浓硝酸、10mL浓盐酸、8mL王水,然后放上一个漏斗,盖上表面皿,于通风橱中进行反应。先用高温将反应体系加热至酸沸腾,然后用中温缓慢加热至近干为止。加入10mL去离子水,趁热过滤,用1mol/L的盐酸溶液洗涤残渣,将滤液与洗涤液合并后,用1mol/L的盐酸溶液定容至25mL。实验发现,土壤样品残渣量很大,几乎不溶解。

3.1.2 王水—氢氟酸消解体系

分别称取3份1.0000g的土壤样品,置于100mL的聚四氟乙烯的烧杯中,第一份直接加入5mL王水和1mL氢氟酸,于通风橱中中温加热至近干为止;第二份先加入5mL王水,盖上表面皿,中温加热至近干时,趁热加入1mL氢氟酸,再次蒸至近干;第三份先加入1mL氢氟酸,中温加热至近干时,趁热加入5mL王水,再次蒸至近干。三份反应完毕后,均加入10mL去离子水,趁热过滤,用1mol/L的盐酸溶液洗涤残渣,将滤液与洗涤液合并后,用1mol/L的盐酸溶液定容至25mL。最后分别得到0.3312g,0.3098g,0.3248g黑色不溶物及浅黄色溶液。

3.1.3 王水—高氯酸消解体系

称取1.0000g土壤样品,置于100mL的锥形瓶中,先加入5mL王水,放上一小漏斗,盖上表面皿,于通风橱中中温加热至近干为止,然后趁热加入1mL高氯酸,再次蒸至近干,加入10mL去离子水,趁热过滤,用1mol/L的盐酸溶

液洗涤残渣,将滤液与洗涤液合并后,用1mol/L的盐酸溶液定容至25mL。最后得清澈的黄绿色溶液和0.2103g褐色不溶物。

3.1.4 王水—高氯酸—氢氟酸消解体系

称取1.0000g土壤样品,置于100mL的聚四氟乙烯的塑料烧杯中,先加入5mL王水,盖上表面皿,于通风橱中中温加热至近干为止;趁热加入1mL高氯酸,再次蒸至近干;然后加入3mL氢氟酸,直至蒸至近干。加入10mL去离子水,趁热过滤,用1mol/L的盐酸溶液洗涤残渣,将滤液与洗涤液合并后,用1mol/L的盐酸溶液定容至25mL。最后得清澈的黄绿色溶液和0.1103g褐色不溶物。

3.1.5 浓硝酸—浓硫酸消解体系

分别称取3份1.0000g土壤样品,置于100mL的锥形瓶中,第一份直接加入4mL浓硝酸和4mL浓硫酸;第二份直接加入5mL浓硝酸和3mL浓硫酸;第三份直接加入3mL浓硝酸和5mL浓硫酸;第四份分次加入4mL浓硝酸和4mL浓硫酸,然后放上一个小漏斗,盖上表面皿,于通风橱中中温加热至近干为止。加入10mL去离子水,趁热过滤,用1mol/L的盐酸溶液洗涤残渣,将滤液与洗涤液合并后,用1mol/L的盐酸溶液定容至25mL。最后分别得0.3734g, 0.4006g, 0.2958g和0.3417g白色不溶物及墨绿色溶液。

3.1.6 浓硝酸—双氧水消解体系

方法程序同3.1.3,加酸体系为4mL浓硝酸+1mL双氧水,得0.4267g棕土色不溶物和黄绿色溶液。

3.1.7 浓硝酸—高氯酸—双氧水消解体系

方法程序同3.1.3,加酸体系为4mL浓硝酸+1mL高氯酸+1mL双氧水,得0.3381g红褐色不溶物和乳棕色溶液。

3.1.8 浓硝酸—高氯酸消解体系

方法程序同3.1.3,加酸体系为4mL浓硝酸+1mL高氯酸,得0.3056g褐土色不溶物和肉色溶液。

3.1.9 浓硫酸—高氯酸消解体系

方法程序同3.1.3,加酸体系为4mL浓硫酸+1mL高氯酸,得0.3912g黑色

不溶物和浅绿色溶液。

3.1.10 浓硫酸—双氧水消解体系

方法程序同 3.1.3, 加酸体系为 4mL 浓硫酸+1mL 双氧水, 得 0.4001g 褐色不溶物和浅褐色溶液。

3.1.11 浓硫酸—浓磷酸—浓硝酸消解体系

方法程序同 3.1.3, 加酸体系为 4mL 浓硫酸+1mL 浓磷酸+2mL 浓硝酸, 得大量的灰白色胶状物, 几乎无法过滤。

(备注: 所用消解液定容后, 均转移到 50mL 的聚乙烯塑料瓶中低温保存。)

虽然采用不同的酸消解体系进行消解以后, 土壤样品都有一定的溶解, 但最后所存留的残渣量和溶出离子的溶液颜色各不相同。最终经比较发现, 加入高氯酸的消解体系, 可以将土壤中的有机质很好的氧化, 溶液澄清度比较大; 虽然在加入王水后适当地加入一定量氢氟酸的消解体系可以适当的分解硅酸盐, 但没有高氯酸等氧化剂的存在, 有机质消耗不完全, 最终剩余的残留物仍比较多; 其它体系的消解效果更差, 有大量的不溶物残留, 溶液也比较混浊, 加浓磷酸的体系最终溶液成为灰白色的胶状物, 给最后的过滤带来很大的困难。经比较, 以王水—高氯酸—氢氟酸体系的消解效果最好, 最后所得溶液澄清, 且剩余的残渣也最少。但要注意, 虽然此体系消解效果好, 但加入氢氟酸后, 体系必须在聚四氟乙烯的塑料烧杯中进行消解, 此时要严格注意加热温度的变化, 刚开始时, 可使用高温, 使整个体系快速受热, 然后改用中温慢慢加热, 直至体系完全反应为止。否则即使是聚四氟乙烯材料的塑料烧杯, 在长时间的高温加热环境中, 也会导致烧杯的腐蚀破坏。实验选择消解效果相对较好的王水—高氯酸—氢氟酸体系来消解所采集的土壤样品。

3.2 消解步骤的研究

土壤样品中铂族金属含量极低 (属 ng/g 级), 若不经一定的浓缩富集, 即使再灵敏的仪器也是很难检测到的, 为了防止因含量过低无法检出的现象发生, 必须选择较大的样品量, 本实验选择 10g 左右的土壤样品进行消解程序的研究。

称取 3 份 10.0000g 不同地点的土壤样品置于 100mL 的聚四氟乙烯烧杯中, 加入 20mL 新配制的王水静置 2h 后, 于高温电热板上加热至王水沸腾, 然后将

电压调小,改用中温加热回流至近干;稍微冷却,加入 5mL 浓高氯酸,再次回流加热至近干,然后^{还原}加入 5mL 氢氟酸,缓慢回流至溶液反应较微弱为止。以上三步需不断间隔重复,直至再次加入试剂时土壤样品不再显示反应为止(但注意最后一次加完氢氟酸后,要补加 5mL 高氯酸,以赶尽残余的氢氟酸)。稍微冷却后,加入 5mL 20% $\text{NaCl}^{[6]}$ 溶液蒸至近干后,加入 20mL 浓盐酸缓慢蒸至近干以赶尽 NO_2 。趁热加入 10mL 5mol/L HCl 溶液,加热溶解部分因水解而析出的沉淀,过滤除去不溶物,用去离子水洗涤残渣,合并滤液及洗涤液,转入 25mL 的容量瓶中,加入 1mL 浓盐酸,以去离子水定容至刻度。所得定容消解液迅速转移至 50mL 的塑料瓶中,贴上标签(注明采样地点、取样量、消样时间),低温保存待用。

研究发现,3 份样品中王水的加入量为 60~80mL,高氯酸的加入量为 15~20mL,氢氟酸的加入量为 10~20mL。在具体样品消解过程中,加入量要依据样品的不同而改变。

参考文献

- [1] 程介克、刘锦春、江祖成编著,痕量分析,化学工业出版社,1993 年 6 月第一版: 78-97
- [2] K. S. Patel, P. C. Sharma, P. Hoffmann. Fresenius' J. Anal. Chem, 2000, 367: 738-741
- [3] 阮善菊,茆翠萍。环境监测管理与技术,2000,12(4): 35
- [4] 杨丽洲,陶大钧。环境监测管理与技术,2000,12(1): 28-30
- [5] C. R. M. Rao, G. S. Reddi, Trends in analytical chemistry, 2000, 19(9): 565-586
- [6] 马东兰、丁国生、王玉炉等。理化检验—化学分册,2001,37(11): 487-489, 492

第四章 石墨炉原子吸收法测定钯的方法研究

1 引言

环境中铂族金属分析的困难性使得分析工作者不断寻求灵敏度高、准确性好、检出限低的分析方法。目前,可用于超痕量级铂、铑、钯分析的方法主要有原子吸收法(FAAS^[1]、ET-AAS^[2]、GFAAS^[3])、电化学法^[4](EC)、中子活化法^[5](NAA)和等离子体质谱法(ICP-MS^[6])等(详见第一章)。尽管 EC、ICP-MS、NAA 和 AAS 技术可满足 ppb 级和 sub-ppb 级金属离子的分析要求,但是 ET-AAS 法检出限高、分析速度慢、需要预先对分析元素进行分离富集且测定时要采取一定的方法消除基体的干扰;EC 受有机质干扰严重且要避免使用硝酸配制溶液;NAA 虽然背景值低,但是存在着强烈的辐射;相比较而言,GFAAS 和 ICP-MS 分析速度快、灵敏度高、抗干扰能力强、可以对强酸(王水等)溶液和有机溶液中的待测元素进行分析且不存在辐射作用。虽然 ICP-MS 技术分析灵敏度高,但是价格昂贵,一般的实验室不具备此仪器,而且要求分析所用的水、试剂、容器和室内气氛等必须严格保持洁净,给分析工作者的分析带来很大的不便。同样的 GFAAS 不仅可以分析水溶液,也可以分析有机溶液^[7],且进样量小,分析灵敏度和重复性都很好,同样可以适用于本研究的开展。

土壤中钯的含量在 ng/g 级,对于超痕量元素的分析,一般预先需要经过一定的分离富集(详见第一章)。常用的溶剂萃取技术虽兼有分离和富集痕量元素的双重作用^[8],是实现分离富集目的的有效且方便的方法,但在批量样品分析中存在手工操作劳动强度大、有机溶剂消耗量多以及易污染环境等问题。日本学者田口茂等于 1984 年所发明的可溶性滤膜分离富集技术,也可以达到分离和富集痕量元素的作用,但与溶剂萃取技术相比手工操作劳动强度小,方法简便、迅速,不需要特别昂贵的测试仪器,也不存在有机溶剂消耗和污染问题,在近近年来广泛地应用于环境痕量分析^[9,10]。

将价格便宜、操作简单、灵敏度适合的微孔滤膜分离富集技术与石墨炉原子吸收法结合起来,可以很好地满足超痕量分析的要求,具有一定的可行性;且以滤膜预富集—石墨炉原子吸收法测定钯元素含量的文章还未见报道。

测定钯所用的有机试剂中,以吡啶类试剂的灵敏度最高^[11](但显色一般在加

热条件下进行), 噻唑偶氮类试剂的选择性最好。但是, 近年来研究发现^[12], 对于偶氮类试剂, 灵敏度方面起重要作用的是偶氮基的对位基团, 选择性方面起重要作用的是偶氮基的邻位基团, 因此, 吡啶偶氮类试剂若引入一定的基团, 也可具有较好的灵敏度和选择性, 而且, 虽然吡啶偶氮类试剂的选择性不如噻唑偶氮类试剂好, 但其灵敏度却较相应的噻唑偶氮类试剂高, 本实验室具备各种偶氮试剂, 选择合适的络合条件, 有利于痕量级钡的测定。

经过比较, 以 5-[(5-氯-2-吡啶) 偶氮]-2, 4-二氨基甲苯 (5-Cl-PADAT) 和 2-[(5-氯-2-吡啶) 偶氮]-5-二甲氨基苯胺(5-Cl-PADMA) 的实验效果较好, 本章将逐一探讨。

2 5-Cl-PADAT 研究体系

本部分研究了一种简单、快速富集和测定 ng 级钡的新方法。将钡 (II) 与 5-Cl-PADAT 和 SDBS 形成的三元离子缔合物富集在 0.3 μm 孔径的硝化纤维素膜上, 然后用小体积的浓硫酸溶膜, 于 GFAAS 测定。方法用于海水中钡含量的测定, 结果满意。

2.1 试剂介绍

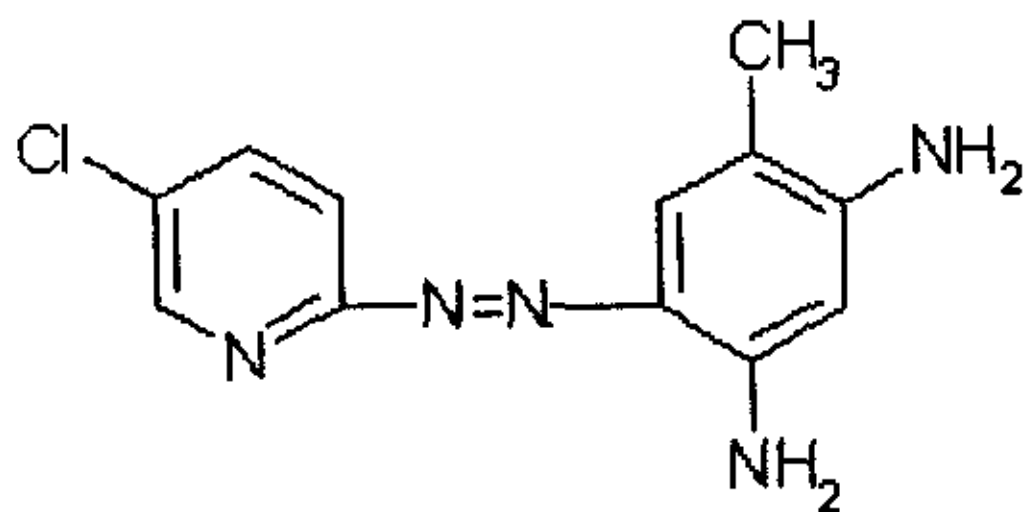


图 4-1 5-Cl-PADAT 的结构图

如图 4-1 所示, 5-Cl-PADAT 偶氮基的邻位为配位基团—NH₂, 此时试剂为一个三齿配体, 络合时可形成六元环从而使金属络合物的稳定性得到加强; 整个试剂分子中只含有一种氮原子作络合原子, 仅与亲氮的金属离子反应, 因而具有较高的选择性; 偶氮基的对位为给电子基团—NH₂, 可使偶氮基上氮原子的电子云密度得到一定的增加, 从而使试剂的灵敏度得到提高; 吡啶环的 5 位引入卤原子氯, 可与试剂的大π键产生 p-π共轭, 使试剂的灵敏度增加, 此外, 卤素的

吸电子效应, 可以使吡啶环的酸性增强, 可进一步提高试剂的选择性。

2.2 实验部分

2.2.1 仪器与试剂

日立 Z-8000 偏振塞曼原子吸收光谱仪; 钯空心阴极灯 (北京朝阳天宫电器厂生产); 高纯热解石墨管 (北京地质科学院生产); 国产 PHS-2 型酸度计; 微孔滤膜: 硝化纤维素膜, 直径 25mm, 孔径 $0.3\mu\text{m}$, 厚度 $140\sim 160\mu\text{m}$ (北京化工大学附属工厂生产); 过滤装置: KG-25 型过滤器, 有效面积 2.10cm^2 ; 循环真空泵: 国产 SHZ-3 型循环水真空泵。

钯 (II) 标准溶液: 配置 0.3001mg/mL 的储备液, 使用时用稀盐酸逐级稀释到 $100\mu\text{g/mL}$; 5-Cl-PADAT : $4.38\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的乙醇溶液; SDBS 溶液: $1\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的水溶液。所用酸试剂均为优级纯, 表面活性剂等固体试剂为分析纯, 水为去离子水。

仪器工作条件: 波长 247.6nm ; 灯电流 10mA ; 狭缝 0.4nm ; 自动进样量 $30\mu\text{L}$ 。石墨炉升温程序如表 4-1。

表 4-1: 程序升温步骤

操作步骤	开始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	结束温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (s)	氩气
干燥	80	120	20	N
干燥	120	120	10	N
灰化	120	1000	10	N
灰化	1000	1000	30	N
原子化	2700	2700	5	-
清洗	2800	2800	3	N

2.2.2 实验方法

取含一定量 Pd (II) 的 50mL 样品溶液置于 150mL 烧杯中, 依次加入 2mol/L 的 HClO_4 2.5mL , 0.12mL 5-Cl-PADAT 溶液, 在 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 $15\sim 20\text{min}$ 后, 再加入 0.05mL SDBS, 混匀, 室温静置 10min 。于 0.03Mpa 压力下, 用孔径为 $0.3\mu\text{m}$, 厚度为 $150\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤富集离子缔合物, 然后用 0.5mL 温热的浓硫酸溶解滤膜, 以去离子水稀释至 5mL , 混匀, 按表 4-1 条件 GFAAS 测定。

2.3 结果与讨论

2.3.1 灰化温度及时间的影响

固定原子化温度为 2700℃，原子化时间为 5s，灰化时间为 20s，采用 100℃ 间隔升温的方法，在 700~1100℃ 温度范围内比较了不同灰化温度对峰值的影响，结果表明当灰化温度为 1000℃ 时，峰值最大；然后固定灰化温度为 1000℃，在 20~40s 时间范围内，比较了不同灰化时间对峰值的影响，结果表明灰化温度在 1000℃、灰化时间在 30s 时效果最好。

2.3.2 pH 的影响

在强酸性介质条件下，大多数金属离子不干扰测定，即使是对 5-Cl-PADAT 有一定选择性的钴也可在较大酸度时预先过膜除掉。考察了强酸性条件下 pH (0~2) 的影响，结果表明，pH 值在 1.0 处峰值最强，实验选择 pH 为 1.0。

2.3.3 显色剂 5-Cl-PADAT 用量的影响

取 50mL 含有 30μL Pd 的水样，加入 2.5mL 2mol/L 的高氯酸溶液，然后加入不同量的 5-Cl-PADAT 溶液，于 70~80℃ 的水浴中加热 15~20min 后，加入 50μL SDBS，混匀，室温静置 10min 后，按实验方法抽滤、溶膜、测定。结果表明，当固定钯的加入量时，随着 5-Cl-PADAT 用量的增加，吸光度值先增加后减小，当 5-Cl-PADAT 的用量在 0.10~0.14mL 之间时，峰值达最大且稳定。实验选择 4.38×10^{-4} mol/L 的 5-Cl-PADAT 的用量为 0.12mL。

2.3.4 表面活性剂 SDBS 用量的影响

取 50mL 含有 30μL Pd 的水样，加入 2.5mL 2mol/L 的高氯酸溶液，然后加入 0.12mL 5-Cl-PADAT 溶液，于 70~80℃ 的水浴中加热 15~20min 后，加入不同量的 SDBS，混匀，室温静置 10min 后，按实验方法抽滤、溶膜、测定。实验发现，当 SDBS 的用量在 0.05mL 时，富集后的峰值最大。实验选择 1×10^{-3} mol/L 的 SDBS 的用量为 0.05mL。

2.3.5 放置时间的影响

实验发现，由于 Pd(II) 在玻璃表面的吸附作用很强，滤膜溶解后，在小烧杯中放置 4h 后，峰值明显下降，应于 4h 内测定完毕。

2.3.6 富集倍数

实验表明,按照实验方法操作,该方法可以达到 200 倍的富集效果(见表 4-2)。

表 4-2: 富集倍数比较 (n=5)

富集倍数	10	20	30	40	50	100	200
A_h	0.0157	0.0152	0.0157	0.0167	0.0163	0.0159	0.0162

2.3.7 工作曲线

根据推荐的操作步骤, Pd (II) 的回归方程为 $A=0.0068+4.9643 \times 10^{-5}C(\text{ng/L})$, 相关系数为 0.9968, 检测限为 0.2ng/L, 水样富集后钡含量在 0.5~754.5ng/L 范围内线性良好。

2.3.8 海水中钡的测定

本法用于渤海海水样品的测定。样品在测定前用孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜滤去水样中的泥沙和其它不溶物, 然后按照实验方法进行测定, 结果表明渤海海水中钡的含量为 4.5ng/L (RSD<10%), 加标回收率为 97.5%。

3 5-Cl-PADMA 研究体系

3.1 5-Cl-PADMA 体系的优势

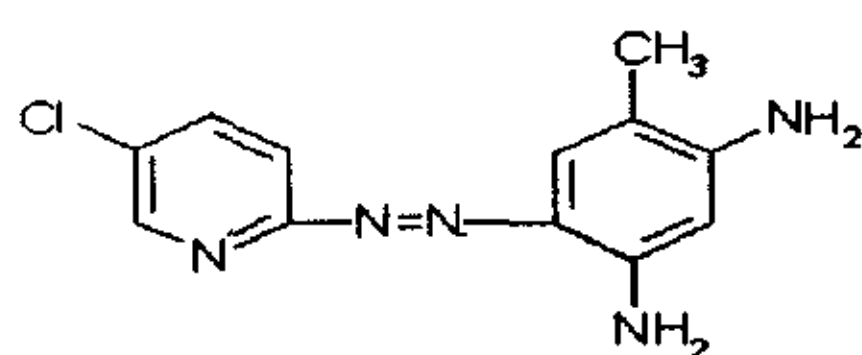


图 4-1 5-Cl-PADAT 的结构式

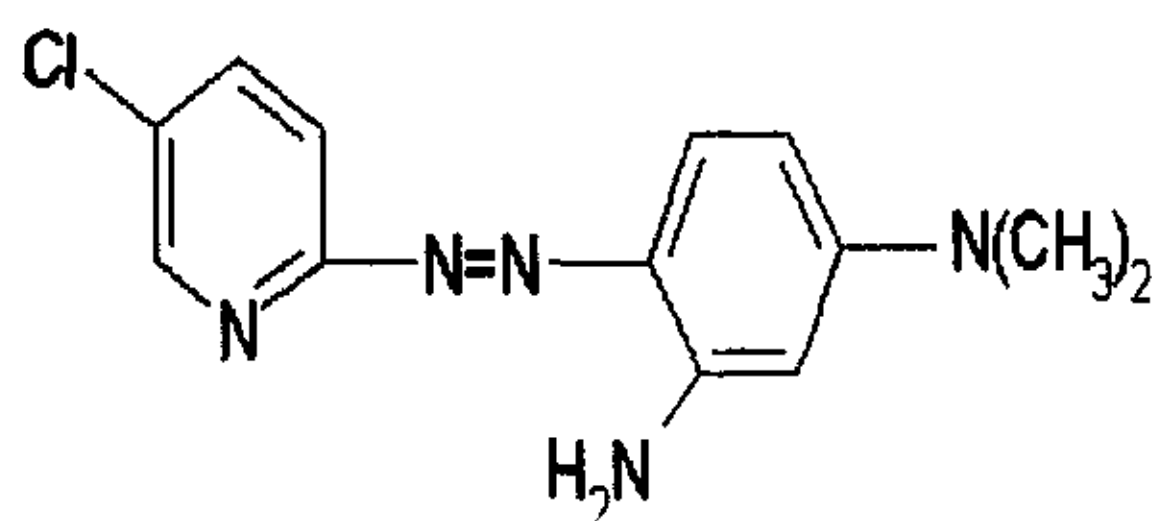


图 4-2 5-Cl-PADMA 的结构式

观察图 4-1 与图 4-2 可知, 吡啶偶氮类试剂中的 5-Cl-PADMA^[13]与 5-Cl-PADAT 有相同的部分, 在络合时除了具有与 5-Cl-PADAT 相同的优势外, 还会有自身的其它优点。5-Cl-PADMA 偶氮基的对位为强给电子基团 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 其斥电子能力大于 $-\text{NH}_2$ 基团, 可使偶氮基上氮原子的电子云密度进一步增加,

使试剂的灵敏度得到更大的提高。因此, 5-Cl-PADMA 是一种比 5-Cl-PADAT 选择性更好, 灵敏度更高的有效试剂。

同时, 本体系选用粘度小^[14], 挥发性强, 有较大雾化效率可提高测定灵敏度的有机溶剂来溶膜, 较之酸度较大的水溶液进样, 对仪器的腐蚀性会缩小, 同时还会增强石墨管的使用寿命, 减小成本。

3.2 实验部分

3.2.1 主要仪器及试剂

日立 Z-8000 偏振塞曼原子吸收光谱仪; 微孔滤膜: 混合纤维素膜, 直径 25mm, 孔径 0.22~0.45 μm , 厚度 140~160 μm , 上海市医药化验所和上海兴亚净化材料厂联合生产; 过滤装置: KG-25 型循环真空泵, 有效面积 2.10 cm^2 ; 石墨管: 高纯热解石墨管; 钯空心阴极灯 (北京朝阳天宫厂生产)。

钯 (II) 标准溶液: 配制 0.3001mg/mL 的储备液, 用 1mol/L 稀硝酸稀释到所用浓度 100ng/mL, 保持 pH 值小于 2, 于塑料瓶中低温保存; 5-Cl-PADMA: 中科院环化所合成, 用无水乙醇配成浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液; 高氯酸溶液: 用优级纯的高氯酸稀释至 0.5mol/L; CTMAB: 0.05% 的饱和水溶液; 乙二醇独甲醚、N'-N-二甲基甲酰胺: 分析纯; 抗坏血酸和氯化铵溶液: 均为 5mg/mL 的分析纯水溶液。所用试剂均为分析纯, 水均为去离子水。

3.2.2 基本操作条件

波长: 244.8nm; 灯电流: 5mA; 狭缝: 0.4nm; 载气: 氩气 200 mL/min, 原子化时: 氩气 30 mL/min; 手动进样量: 25 μL 。

3.2.3 程序升温步骤

表 4-3: 钯原子化程序升温步骤

	Start T($^{\circ}\text{C}$)	end T($^{\circ}\text{C}$)	time(sec)
dry	80	110	20
dry	110	110	10
ash	110	1000	20
ash	1000	1000	5
atom	2300	2300	5

3.2.4 实验方法

取含一定量 Pd(II) 的溶液置于 25mL 比色管中, 加入 0.10 mL 5-Cl-PADMA 溶液, 再加入 1.25 mL CTMAB 饱和溶液, 用 0.5 mol/L 的高氯酸溶液定容至 25

mL。摇匀，于 60℃ 水浴中加热 50min 后，趁热于 0.015Mpa 的压力下，保持 8~10mL/s 的流速，用孔径为 0.22 μm ，厚度为 150 μm 的滤膜过滤收集离子缔合物。含离子缔合物的滤膜室温下以 1.8 mL 乙二醇独甲醚和 2.7 mL N' N-二甲基甲酰胺混合溶剂加以溶解，然后加入 0.4 mL 抗坏血酸和 0.1 mL 氯化铵溶液，混匀，于 80℃ 水浴中加热 2min 后，摇匀，于表 4-3 条件下以 GFAAS 测定。

3.3 结果与讨论

3.3.1 初步实验

3.3.1.1 石墨管的选择

向 5mL 乙二醇独甲醚（常用溶膜有机溶剂）中加入 200ng Pd，采用手动进样的方式，按以下工作条件进行检测：波长：247.6nm；灯电流：10.0mA；狭缝：0.2nm；载气流量：200mL/min；原子化期间间断氩气流量：30mL/min；进样量 30 μL 。程序升温步骤为：干燥 80~120℃，10s；120℃，保持 5s；灰化 700℃，保持 30s；原子化 2400℃，5s；清洗 2800℃，3s；冷却时间 30s。

结果表明，普通石墨管存在很强的渗透作用，原子化时不出峰，对有机相分析而言，不适合，实验选用有涂层的高纯热解石墨管。

3.3.1.2 二元与三元反应体系的比较

比较了 300ng Pd + 50 μg 5-Cl-PADMA + 3mL 5mol/L HNO_3 ，以去离子水定容至 25mL，静置 15min 后，以 0.3 μm 孔径的硝化纤维膜抽滤，滤膜用 5mL 乙二醇独甲醚室温溶解的二元溶膜体系和 300ng Pd + 50 μg 5-Cl-PADMA + 3mL 5mol/L HNO_3 + 2mL 100 $\mu\text{g/mL}$ SDBS，以去离子水定容至 25mL，静置 15min 后，以 0.3 μm 孔径的混合纤维膜抽滤，滤膜用 5mL 乙二醇独甲醚室温溶解的三元溶膜体系的膜富集效果。结果发现，二元络合体系的峰值在基线附近，而三元络合体系有一定的原子化峰值。可见，二元络合物分子直径小于 0.3 μm ，无法在膜上富集，实验直接进行三元体系的方法研究。

3.3.1.3 波长及灯电流的影响

比较了三元体系在 244.8nm, 5mA; 244.8nm, 7.5mA; 244.8nm, 10mA; 247.6nm, 5mA; 247.6nm, 7.5mA; 247.6nm, 10mA 几种波长和灯电流条件下的峰值和基线波动情况(见表 4-4)，发现相同波长下，电流值越小，峰值越大；相同灯电流下，244.8nm 波长处的峰值小于 247.6nm 处的峰值。

表 4-4 波长及灯电流的影响 (n=5)

项 目	244.8nm, 5mA;	244.8nm, 7.5mA	244.8nm,1 0mA	247.6nm, 5mA	247.6nm, 7.5mA	247.6nm, 10mA
$\bar{A}_h$	0.1064	0.0182	0.0092	0.2095	0.0693	0.0284

查找谱线究其原因得知, 在钡 247.642nm{18}处, 当狭缝为 0.2nm 时, 存在着铅 247.638nm{5}和碳 247.856nm{17}的干扰。

通过计算得知:

强度 $17+18+5=40$

比值 $40/18=2.22$

强度 $17+18=35$

比值 $35/18=1.92$

峰值比 $0.2095/0.1064=1.97$, 在 2.22 与 1.92 之间, 表明 C 在此有严重干扰, 而所用试剂大部分都是 C、H 化合物, 表 4-4 中所得的峰值可能是叠加值。在 244.8nm 处, 虽也可能存在 0.4nm 宽度以上, 1.0nm 宽度以下的 Si、Ag 和 Ga 的谱线干扰, 但是通过将狭缝控制在 0.4nm (狭缝适当增大, 可增加透光强度) 处, 就可将干扰基本扣除, 测定值相比于 247.6nm 更接近真实值。实验选择 244.8nm 波长, 5mA 的工作电流及 0.4nm 的狭缝宽度。

3.3.1.4 程序升温步骤相关问题的探讨

通过模拟监视系统发现, 按上面的程序升温步骤操作, 在灰化阶段中期有一吸收峰出现; 将直接升温改为斜坡升温, 灰化峰消失。可见灰化温度骤高, 溶剂会暴沸, 而携带一部分样品原子化。实验选择斜坡升温程序。

手动进样时发现, 第一次程序完成后, 若立即注入第二次样品, 会有样品溶液溢出的现象发生。究其原因是因为石墨管温度过高, 还没有完全冷却, 而有机溶剂的沸点又比较低, 所以无法立即注样, 增长冷却时间即可避免该现象再次发生。实验时冷却时间定为 40s。

对于纯有机相体系, 当干燥温度超过 85℃时, 在灰化阶段初期会出现一个小的吸收峰, 表明干燥温度过高。实验选择在 85℃以下干燥。

当灰化温度在 600℃以下时, 原子化背景线上有峰形出现; 当灰化温度超过 600℃, 此现象消失, 背景值较低。表明灰化温度不够, 其基体干扰物未除尽。实验时灰化温度设在 600℃以上。

3.3.2 溶膜体系的探讨

3.3.2.1 溶剂的选择

在 25mL 比色管中依次加入 300ng Pd, 3mL 5mol/L HNO₃, 50 μg 5-Cl-PADMA 和 2mL 100 μg/mL SDBS, 以去离子水定容至刻度, 静置 15min 后, 以 0.3 μm 孔径的硝化纤维膜抽滤。分别采用 0.1mL 浓硫酸^[15](最终体积定容至 5mL)、5mL 乙二醇独甲醚^[16, 17]、5mL 二甲基亚砷^[18]、5mL N' N-二甲基甲酰胺^[19]四种常用的微孔滤膜溶剂进行溶膜处理。由于有机溶剂沸点较低, 采用以下升温程序进行测定: 干燥 70~85℃, 10s; 85℃, 保持 10s; 灰化 85~600℃, 20s; 600℃, 保持 5s; 原子化 2400℃, 5s; 清洗 2800, 3s; 冷却时间 40s。结果表明峰值 N' N-二甲基甲酰胺 > 乙二醇独甲醚 > 浓硫酸 > 二甲亚砷; 相对标准偏差 (RSD%) 浓硫酸 < 乙二醇独甲醚 < N' N-二甲基甲酰胺 < 二甲亚砷 (见表 4-5)。但由于浓硫酸体系对仪器的腐蚀性较大且原子化时背景值较高, 实验采用有机溶剂来溶解微孔滤膜。

表 4-5: 溶剂的选择 (n=5)

纯溶剂名称	浓 硫 酸	乙二醇独甲醚	N' N-二甲基 甲酰胺	二 甲 亚 砷
$\bar{A}_h$ / RSD%	0.0710 / 2.0	0.0748 / 4.9	0.0800 / 8.2	0.0560 / 10.6

3.3.2.2 混合有机溶剂的选择

由表 4-5 可知, 用乙二醇独甲醚或 N' N-二甲基甲酰胺作为溶剂各有利弊, 乙二醇独甲醚的精密度相对好于 N' N-二甲基甲酰胺, 而 N' N-二甲基甲酰胺的峰值却相对高于乙二醇独甲醚。为了结合二者的优势, 采用 5mL 混合有机溶剂来溶解微孔滤膜。

将 3.3.2.1 的反应体系过膜, 使用不同配比的乙二醇独甲醚和 N' N-二甲基甲酰胺混合有机溶剂溶膜后, 按照 3.3.2.1 的程序升温 (灰化温度略有变化) 步骤, 进行测定。由表 4-6 可知, 9"~11"在 600℃~1000℃灰化时峰值较高, 但前后 5 次测定的 RSD% 很大, 超过 20%; 1"~8"的 RSD% 较小, 均在 10% 以内, 其中 7"的吸收峰值始终较相同温度下其它组的吸收峰值要高一些, 且 RSD 在 6% 左右。实验选择 7"的配比即 $V_{\text{乙二醇独甲醚}} : V_{\text{N' N-二甲基甲酰胺}} = 2 : 3$ 作为混合有机溶剂的配比量。

表 4-6: 混合有机溶剂用量的选择 (n=5)

编 号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	
乙二醇独甲醚的用量 (mL)	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	0	
N' N-二甲基甲酰胺 的用量(mL)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	
$\overline{A}_h$	600℃	0.0753	0.0790	0.0792	0.0800	0.0832	0.0777	0.0875	0.0859	0.0812	0.0792	0.0868
	800℃	0.0755	0.0757	0.0833	0.0734	0.0852	0.0787	0.0866	0.0833	0.0852	0.0882	0.0885
	1000℃	0.0877	0.0814	0.0845	0.0836	0.0884	0.0828	0.0890	0.0881	0.0905	0.0910	0.0893

3.3.2.3 基体改进剂种类及用量的影响

由于有机溶剂溶膜时存在平行性差、灰化和原子化背景值高、记忆效应大和干燥温度不能过高(干燥温度太高容易引起试剂暴沸)等问题,采用基体改进剂加以调节。

将 3.3.2.1 的反应体系过膜,分别加入不同类型的基体改进剂:1[#]加 2mL 乙二醇独甲醚和 3mL N' N-二甲基甲酰胺;2~8[#]在加入 1.6mL 乙二醇独甲醚和 2.4mL N' N-二甲基甲酰胺将膜溶解的基础上分别加入 1mL 5mg/mL 的抗坏血酸、柠檬酸铵、硝酸镁、硫脲、氯化铵、草酸和硝酸镍;9[#]在加入 1.6mL 乙二醇独甲醚和 2.4mL N' N-二甲基甲酰胺将膜溶解的基础上加入 1mL 5mol/L 的硝酸。按照 3.3.2.1 的程序升温步骤进行分析(见表 4-7)。

表 4-7: 基体改进剂种类的影响 (n=5)

	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
基体改进剂 名称	纯有机 溶剂	抗坏血 酸	柠檬酸 铵	硝酸镁	硫脲	氯化铵	草酸	硝酸镍	硝酸
$\overline{A}_h$	0.0884	0.0856	0.0810	0.0738	0.0706	0.0902	0.0704	0.0715	0.0652

由表 4-7 可知,加入抗坏血酸或氯化铵后峰值与加入纯有机溶剂后的峰值相差不大,但可适当地改善其平行性及稳定性。但由于吸收峰值三者相差不大,为了进一步提高测定的精密度,预采用适当配比的抗坏血酸与氯化铵混合基体改进剂进行调节。由表 4-8 可知,3[#]配比效果最好。实验选择 3[#]配比量即 $V_{\text{抗坏血酸}}$:

$V_{\text{氯化铵}}=4:1$ 。

表 4-8: 混合基体改进剂用量的影响 (n=5)

编 号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
抗坏血酸的用量 (mL)	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0
氯化铵的用量 (mL)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	.8	0.9	1.0
$\overline{A}_h$	0.0854	0.0877	0.0945	0.0938	0.0890	0.0930	0.0910	0.0908	0.0926	0.0918	0.0904

3.3.2.4 钡溶膜体系的确立

由于基体改进剂为无机相, 当将其加入到溶膜后的有机溶剂中时, 溶液会变成悬浊液, 不仅堵塞进样器, 给手动进样带来很大的麻烦; 还会在注样时夹带残留, 给实验带来很大的误差。为了尽量减少实验操作的复杂性及钡的损失, 应进一步调节基体改进剂的用量。

在不改变 3.3.2.1 反应体系, 保持整个溶膜体系的总体积为 5mL, 乙二醇独甲醚和 N' N-二甲基甲酰胺的体积比为 2: 3, 抗坏血酸和氯化铵的体积比为 4: 1 的基础上, 适当改变有机溶剂和基体改进剂的体积, 然后按照 3.3.2.1 的程序升温步骤进行检测, 详细结果见表 4-9。

表 4-9: 溶膜体系的混合配比 (n=5)

	1 [*]	2 [*]	3 [*]	4 [*]	5 [*]	6 [*]	7 [*]	8 [*]
乙二醇独甲醚的用量 (mL)	1.90	1.80	1.70	1.60	1.50	1.40	1.30	1.20
N' N-二甲基甲酰胺的用量 (mL)	2.85	2.70	2.55	2.40	2.25	2.10	1.95	1.80
抗坏血酸的用量 (mL)	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60
氯化铵的用量 (mL)	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
基体改进剂占 V%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%
A_h	0.0838	0.0956	0.0870	0.0945	0.0932	0.0879	0.0892	0.0880

结果表明, 当基体改进剂的总用量在整个测定体系总体积的 15% 以内时, 微孔滤膜不会析出, 溶液保持澄清透明。实验选择 2^{*} 为最佳配比点, 此时溶膜体系为 $V_{\text{乙二醇独甲醚}} : V_{\text{N' N-二甲基甲酰胺}} : V_{\text{抗坏血酸}} : V_{\text{氯化铵}} = 1.8\text{mL} : 2.7\text{mL} : 0.4\text{mL} : 0.1\text{mL}$ 。

3.3.2.5 溶膜温度的影响

实验比较了对于同样的溶膜体系, 不同溶膜温度 (室温至 80℃) 和加基体改进剂后体系的混匀温度 (室温至 80℃) 对实验结果的影响, 结果表明先在室温下将滤膜用有机溶剂溶解完毕后, 再加入基体改进剂, 然后于 80℃ 水浴中加热两分钟后的效果最好, 可将整个体系彻底混合均匀, 混合液澄清透明且测定精密度良好, 其手动进样的 RSD% 小于 3%。

3.3.3 原子化曲线及灰化曲线的绘制

加入基体改进剂后, 将干燥温度提升至 110℃, 灰化温度提高到 1000℃, 不再出现暴沸现象, 可见, 加入基体改进剂后, 可明显改善有机溶剂的性质。因此

若能在灰化阶段进一步升高灰化温度,则有利于低沸点的有机溶剂等试剂与钯的分离,同时也可提高钯的原子化效率。

在 25 mL 比色管中依次加入 100 ng Pd, 2mL 0.5mol/L HNO_3 , 75 μL 5-Cl-PADMA 和 1.0 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ SDBS, 以去离子水定容至刻度, 于 40℃ 水浴中加热反应 10min 后, 用 0.3 μm 孔径的混合纤维素膜, 保持流速为 8~10mL/s, 进行抽滤。滤膜用混合溶膜体系溶解后, 混匀, 作原子化和灰化曲线分析。

固定灰化时间为 20s, 原子化温度为 2400℃, 原子化时间为 5s, 以 100℃ 间隔升温的方式从 600~2000℃ 范围之间选择灰化温度。由图 4-3 可知, 随着灰化温度的升高, 峰值先缓慢增加, 在 900~1400℃ 之间达最大且平稳, 从 1500℃ 以后开始下降, 到 1900℃ 时降得很厉害。表明 1900℃ 的灰化温度过高, 体系已经开始部分原子化。实验选择 1000℃ 作为原子化温度。

固定灰化温度为 1000℃, 灰化时间为 20s, 原子化时间为 5s, 同样采用 100℃ 间隔升温的方式, 从 1800~2600℃ 范围之间选择原子化温度。观察图 4-3 得知, 随着原子化温度的升高, 峰值先增加而后基本保持不变, 在 2200~2600℃ 之间为平台区。由于原子化温度过高会缩短石墨管的使用寿命, 实验选择 2300℃ 作为原子化温度。

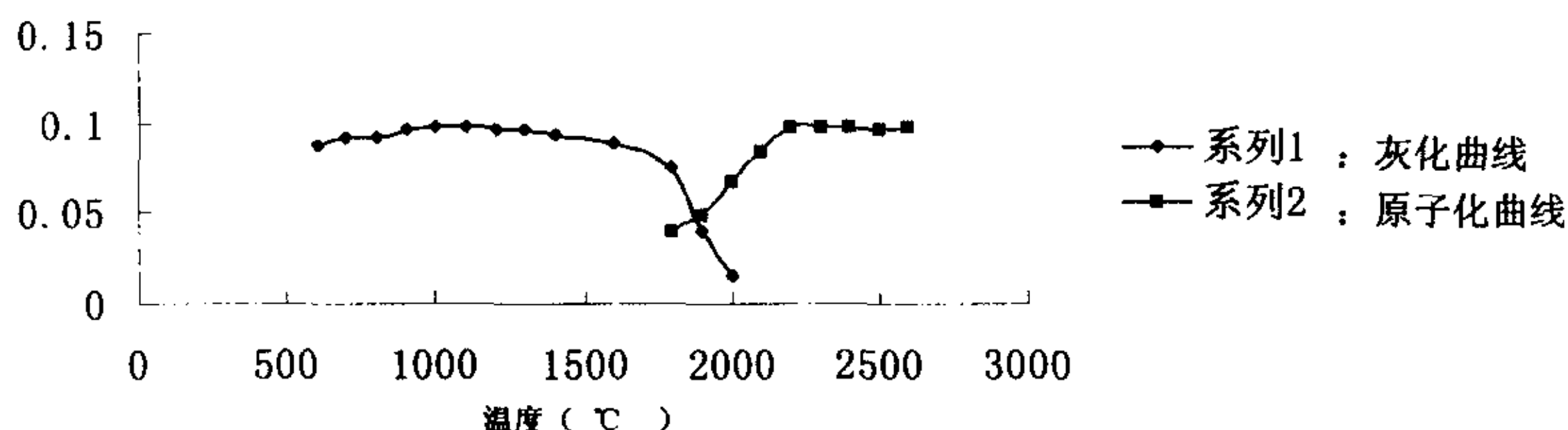


图 4-3 原子化及灰化曲线

当干燥温度定为 110℃, 灰化温度定为 1000℃, 原子化温度定为 2300℃时, 改变干燥、灰化和原子化时间, 峰值并没有什么大的变化。实验确定程序升温步骤为: 干燥 80~110℃, 20s; 110℃, 保持 10s; 灰化 110~1000℃, 20s; 1000℃, 保持 5s; 原子化 2300℃, 保持 5s。

3.3.4 酸介质及酸度的影响

固定 Pd 的加入量为 100ng, 5-Cl-PADMA 为 75 μ L, SDBS 为 100 μ g, 其它反应条件及溶膜条件同 3.3.3, 比较了 2mL 5.0 mol/L 的盐酸、硝酸、高氯酸及硫酸对体系络合情况的影响。结果表明以高氯酸 (见表 4-10) 作为介质时络合效果最好。实验选择高氯酸作为酸介质。

表 4-10: 酸介质的影响 (n=5)

酸介质	盐酸	硝酸	高氯酸	硫酸
$\overline{A}_h$	0.0180	0.0748	0.0872	0.0265

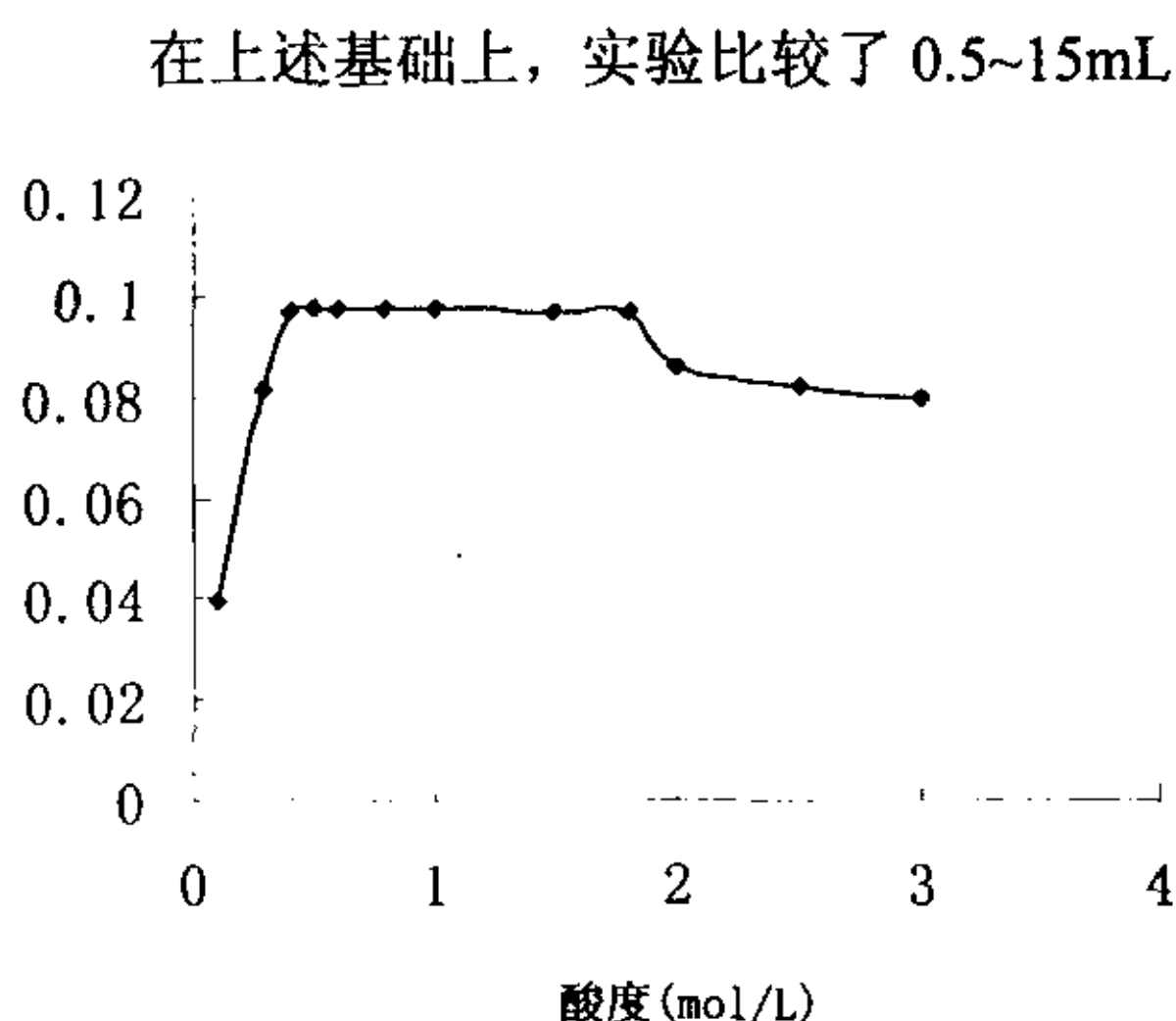


图 4-4 酸度的选择

在上述基础上, 实验比较了 0.5~15mL 5 mol/L 的高氯酸溶液 (即体系酸度为 0.1~3.0 mol/L) 对络合情况的影响 (见图 4-4), 结果表明当高氯酸的用量在 2.0~8.5mL (即体系酸度在 0.4~1.8 mol/L) 之间峰值达最大且稳定, 酸度超过 1.8mol/L 时, 峰值将逐渐下降。实验选择酸度值为 0.5 mol/L, 在以后的实验过程中直接用 0.5mol/L 的高氯酸溶液定容反应体系至 25mL。

3.3.5 表面活性剂的影响

固定 Pd 的加入量为 100ng, 5-Cl-PADMA 为 75 μ L, 分别加入同浓度 (0.05%) 同体积 (0.5mL) 的各种表面活性剂, 以 0.5mol/L 的高氯酸溶液定容至 25mL, 其它反应条件及溶膜条件同 3.3.3。比较了所加表面活性剂对峰值的影响 (见表 4-11)。结果表明, 以 CTMAB 的实验效果最好。实验确立三元研究体系为 Pd(II) — 5-Cl-PADMA — CTMAB。

表 4-11: 表面活性剂种类的影响 (n=5)

表面活性剂的种类	Zeph	Tween-20	TritonX-100	CTMAB	十二烷基硫酸钠	SDBS	十二烷基磷酸钠
$\overline{A}_h$	0.0503	0.0149	0.0342	0.0810	0.0520	0.0515	0.0494

3.3.6 微孔滤膜孔径的影响

向 25mL 比色管中, 加入 100ng Pd, 75 μ L 5-Cl-PADMA, 0.5mL CTMAB, 以 0.5mol/L 的高氯酸溶液定容至刻度。将比色管置于 40℃ 的水浴中加热 15min 后, 分别用孔径为 0.22~0.45 μ m 的混合纤维素滤膜过滤之, 然后将其溶解后测定。由表 4-12 的测定结果可知, 0.22 μ m 孔径的混合纤维素滤膜的富集效果最好, 实验选择滤膜孔径为 0.22 μ m。

表 4-12: 微孔滤膜孔径的影响 (n=5)

滤膜孔径 (μ m)	0.22	0.3	0.45
$\bar{A}_h$	0.0972	0.0527	0.0271

3.3.7 进样量的影响

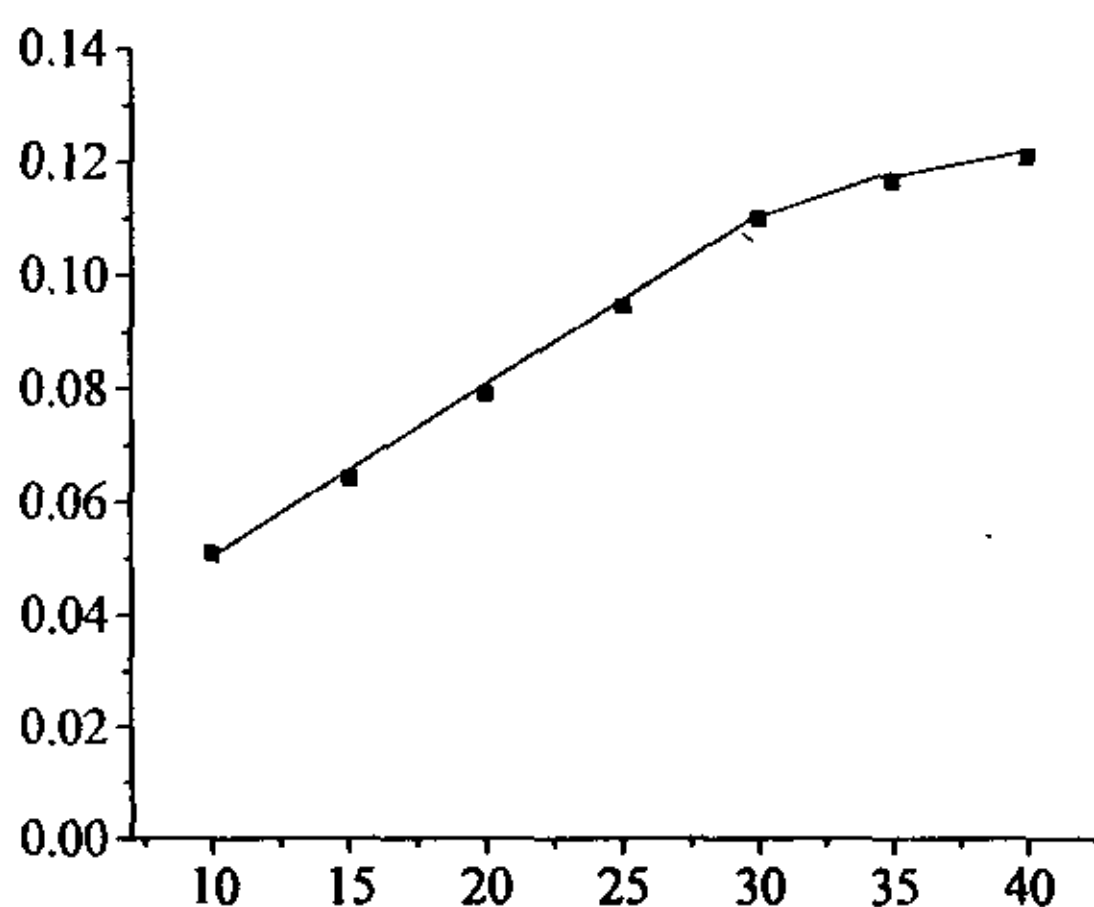


图 4-5 进样量的选择 (μ L)

反应体系同 3.3.6, 将体系用孔径为 0.22 μ m 的混合纤维素滤膜过滤后溶膜测定。实验比较了不同进样量对实验峰值的影响, 结果见图 4-5。进样量与峰值成正比, 且在 10~30 μ L 范围内线性关系良好。虽然在相同的条件下进样量相对大一些可以减少实验误差, 但进样量过大, 又将导致原子化时样品反应不完全, 从而造成一定的记忆效应。实验选择 25 μ L 作为进样量。

3.3.8 络合反应温度和时间

反应体系同 3.3.6, 改变加热温度。将比色管分别置于不同温度的水浴中加热 30min 后, 用孔径为 0.22 μ m 的混合纤维素滤膜过滤, 将滤膜溶解后测定 (见表 4-13)。不同反应温度的结果表明, 反应温度对实验测定值的影响较大, 在 60℃ 时反应效果最好。

固定反应体系, 设定加热温度为 60℃, 比较了不同加热时间的影响。表 4-13 的结果表明在 60℃ 的反应温度下, 在 30~90min 内, 峰值达最大且稳定, 实

验选择反应温度为 60℃和反应时间为 50min。

表 4-13: 反应温度和时间的影响 (n=5)

温 度 (℃)	20	40	60	80	100	时 间 (min)	10	20	30	50	60	90
$\overline{A_h}$	0.049	0.054	0.095	0.082	0.062	$\overline{A_h}$	0.066	0.076	0.095	0.096	0.095	0.095

3.3.9 5-Cl-PADMA 用量的影响

向 25mL 比色管中, 加入 100ng Pd, 不同量的 5-Cl-PADMA, 0.5mL CTMAB, 以 0.5mol/L 的高氯酸溶液定容至刻度。然后将比色管分别置于 60℃的水浴中加热 50min 后, 用孔径为 0.22 μm 的混合纤维素滤膜过滤之, 然后将滤膜溶解后测定。图 4-6 的结果表明当 5-Cl-PADMA 的用量在 0.05~0.25mL 之间时峰值达最大且稳定, 实验选择 100 $\mu\text{g/mL}$ 的 5-Cl-PADMA 的用量为 0.10 mL。

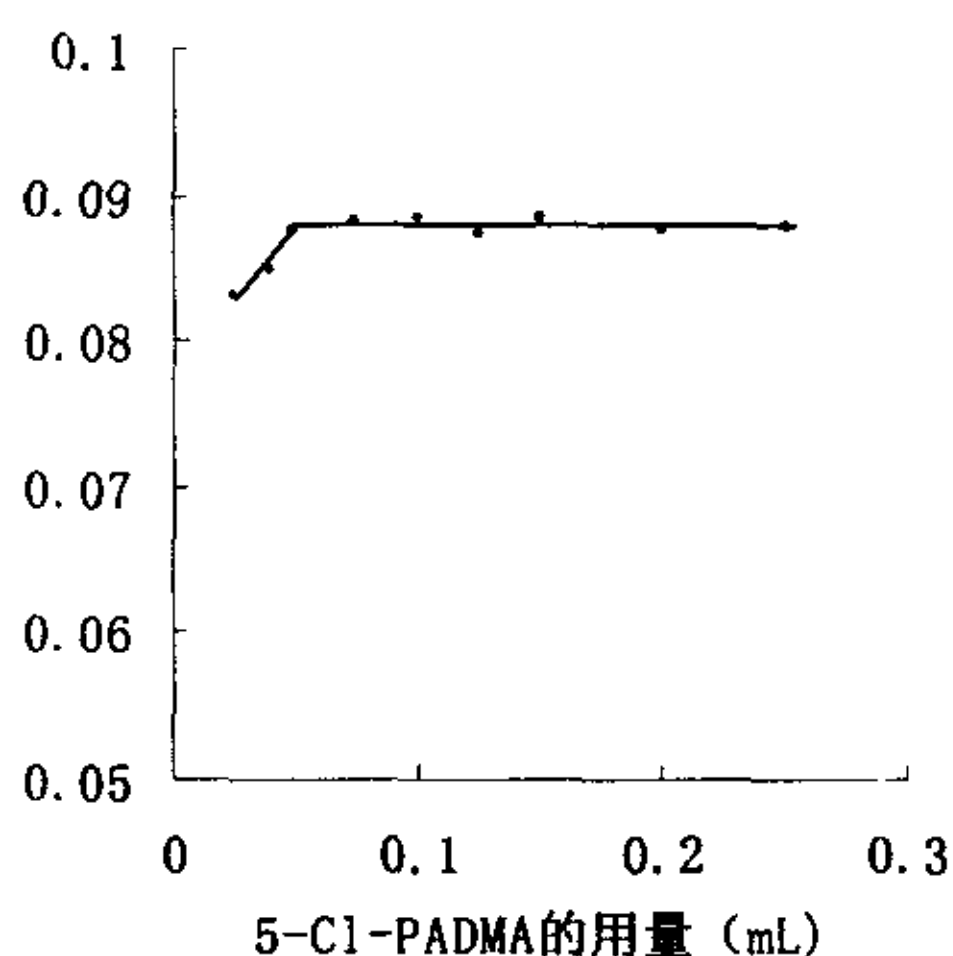


图 4-6 5-Cl-PADMA 用量的影响

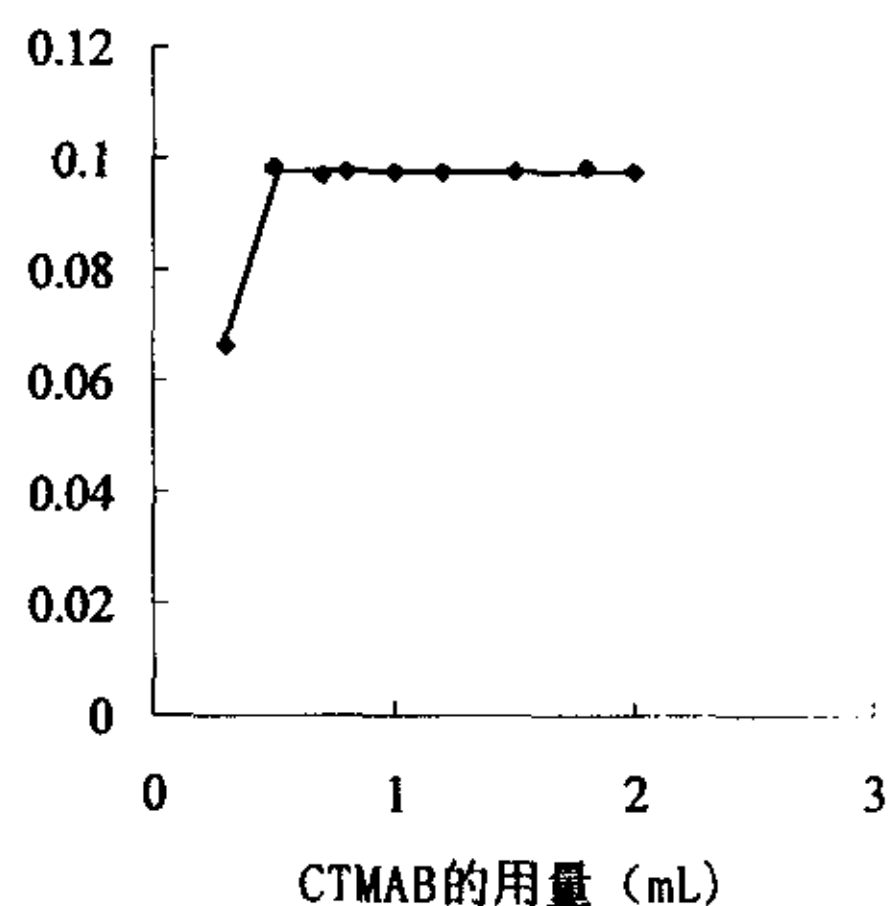


图 4-7 CTMAB 用量的影响

3.3.10 CTMAB 用量的影响

当 Pd 的用量为 100ng, 5-Cl-PADMA 的用量为 0.10 mL, 只改变表面活性剂 CTMAB 的用量, 其它条件同 3.3.9, 比较了不同用量的 CTMAB 对峰值的影响(见图 4-7), 结果表明当 CTMAB 的用量在 0.8~2.0 mL 之间时峰值达最大且稳定。实验选择 0.05% CTMAB 的用量为 1.25 mL。

3.3.11 工作曲线

按照实验方法操作, 由图 4-8 可得, Pd 含量在 0.2~2.3ng/mL 和 2.3~

7ng/mL 范围内线性关系良好。Pd(II) 的回归方程分别为 $A_1 = 0.00633 + 0.01736 \times C$ (ng/mL), 相关系数为 0.99954; 和 $A_2 = -0.01924 + 0.02798 \times C$ (ng/mL), 相关系数为 0.9998, 检出限为 0.03 ng/mL, 灵敏度 0.2 ng/mL, 五次测定的 RSD% < 5%。

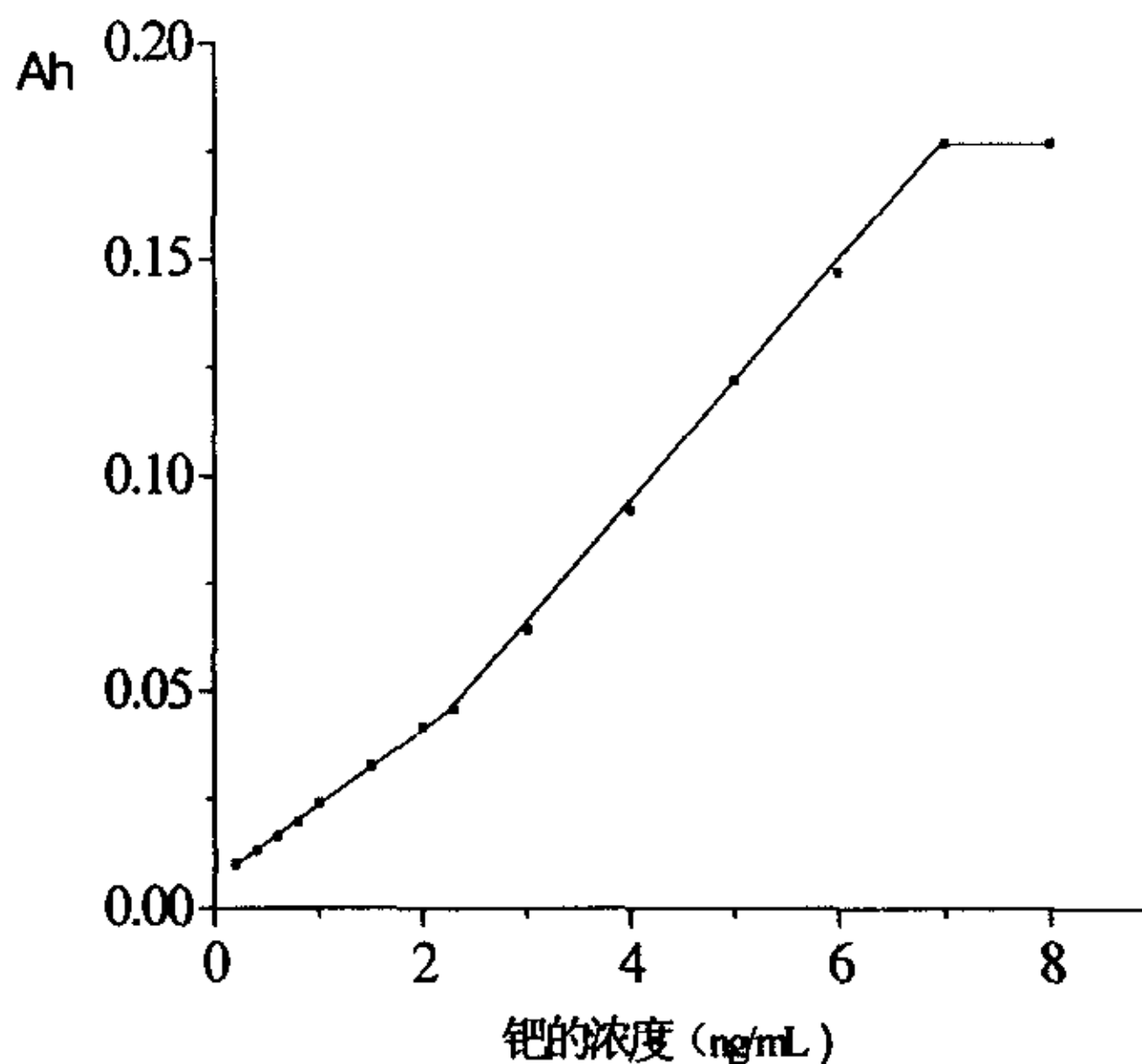


图 4-8 工作曲线

3.3.12 干扰离子

按照实验方法, 对于 100ng Pd(II), 相对误差在 $\pm 5\%$ 时, 部分共存离子的最大允许量为(μg): V^{5+} (9), Cd^{2+} (0.35), Cu^{2+} (3), Pb^{2+} (3.5), Mo^{5+} (0.12), Ba^{2+} (40), Mn^{2+} (100), Cr^{3+} (7), Ni^{3+} (5), Fe^{3+} (2), Al^{3+} (100), Co^{2+} (0.2), Zn^{2+} (30), Bi^{3+} (6), Ga^{3+} (2), Ge^{4+} (2), Hg^{2+} (1), NO_3^- (20), SO_4^{2-} (20), CO_3^{2-} (10), Cl^- (30), Br^- (30), I^- (20), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (10), EDTA(2000), 柠檬酸(6), 铂族元素 Pt、Rh、Ru、Os、Ir 不干扰测定。

3.3.13 方法的准确性实验

通过对标准物质中 Pd 含量的测定和加标回收率的方法, 验证所研究的有机相石墨炉原子吸收法对超痕量 Pd 测定的准确性。

平行称取 3 份 1.0000g 左右的 GBW07293 铂族元素地球化学标准物质^[14]于

100mL 聚四氟乙烯的塑料烧杯中,按照第二章所研究的土壤样品的消解方式对标准物质进行消解。最后将消解液总体积定容至 10mL。

各取 2mL 消解液,加入 1mL 1mg/mL EDTA 溶液,按照实验方法进行 Pd 含量的测定。实验测得三份标准物质中 Pd 的含量分别为 570.0ng/g, 545.0ng/g, 587.5ng/g, 平均含量为 567.5ng/g, 在矿样理论值 (568ng/g) 的 $\pm 5\%$ (539.5 ~ 596.4ng/g) 误差范围内;当加入 50ngPd 时,其标准物质的加标回收率为 97.2~103 %, 所得结果令人满意,方法准确度高,可用于超痕量 Pd 的测定。

3.4 土壤样品的测定

3.4.1 预分析实验

实验初期先从六个区的土壤样品中分别随机抽取两个点 (共计 12 个点),按照第二章所研究的土壤样品的消解方式对 12 个样品进行消解,并配带作两个平行样品空白。由于对土壤样品中钯的含量不确定,先从所得消解液中取出两个 (A1 和 D8),进行预分析实验。

从所得消解液中各取出 5mL 置于 25mL 比色管中,加入 1mL 1mg/mL EDTA 溶液,然后按照实验方法进行测定。实验结果显示,最终将其滤膜溶于 5mL 有机相体系时,所得体系浓度过高,超出工作曲线范围,必须减少取样体积。

3.4.2 湿法消解土壤样品的测定

从所得的 12 份消解液和 2 个空白溶液中,各取出 2mL,置于 25 mL 比色管中,加入 1mL 1mg/mL EDTA 溶液,按照实验方法进行分析。由于空白测定值 $<0.2\text{ng/mL}$,在计算结果时将其忽略不计,样品测定结果详见表 4-14。

表 4-14: 土壤样品中钯含量的 GFAAS 分析结果 1 (n=5)

项 目	A1	A5	B6	B12	C3	C9	D5	D8	E2	E11	F4	F10
取 样 量 (g)	10.00 04	10.00 23	10.00 44	10.01 88	10.01 58	10.01 55	10.00 78	10.01 90	10.02 07	10.01 42	10.01 01	10.00 38
消解液中的浓度 (ng/mL)	34.9	20.8	68.3	14.4	55.4	28.4	85.5	41.8	8.0	16.6	34.0	60.2
土壤样品中的含量 (ng/g)	87.2	52.1	170.7	35.9	138.3	71.0	213.5	104.4	20.0	41.4	85.0	150.6

3.4.3 加标回收率实验

对所消解的 12 个样品做了加标回收率实验 (见表 4-15),结果表明,加标回收率在 91.7~104%之间,可以满足超痕量分析的要求。

表 4-15: 加标回收率实验结果 (n=5)

项 目	A1	A5	B6	B12	C3	C9	D5	D8	E2	E11	F4	F10
钡加入量 (ng)	50	50	50	80	80	80	100	100	100	120	120	120
钡回收量 (ng)	48.2	46.3	48.6	81.4	79.8	81.9	95.2	91.7	104.0	123.7	111.8	118.0
加标回收率 (%)	96.4	92.6	97.2	101.8	99.8	102.4	95.2	91.7	104.0	103.1	93.2	98.3

3.4.4 微波消解土壤样品的测定

由于钡的含量比预期所估计的要高出 10 倍, 在后期的工作中, 使用消解时间短, 酸消耗量少, 消解过程简单, 消解效果良好的微波消解方式进行另外 24 个样品的消解。

本阶段所用微波消解仪为美国 CEM 公司生产的 MAR-5 型, 消解程序为: 采用 12 个罐体; 70~120℃, 10min; 120~160℃, 10min; 160℃保持 10min。

按照国家标准中消解土壤的方法, 称取 1.0000g 左右的土壤样品于微波消解罐中, 加入 3mL 硝酸, 3mL 氢氟酸, 0.6mL 盐酸, 采用温控的方式, 进行消解。待消解程序完成后, 将消解液冷却至室温后, 转移至 10mL 的带刻度的聚乙烯塑料试管中, 以 5mol/L 的盐酸溶液洗涤消解罐, 并将洗涤液一并转移至塑料管中, 用 5mol/L 的盐酸溶液定容至 10mL。然后将所得消解液迅速转移到 50ml 干净的聚乙烯塑料瓶中, 低温保存, 留待分析。

从上述经微波消解后的溶液中各取出 5mL, 加入 1mL mg/mL EDTA 溶液, 然后按照实验方法, 进行 GFAAS 分析, 分析结果见表 4-16。

表 4-16: 土壤样品中钡含量的 GFAAS 分析结果 2 (n=2)

项 目	A3	A7	A9	B2	B4	B9	B14	C5	C7	C11	C14	D1
取 样 量 (g)	1.0021	1.0007	1.0001	1.0008	1.0002	1.0003	1.0003	1.0001	1.0002	1.0002	1.0002	1.0004
消解液中的浓度 (ng/mL)	6.3	8.4	13.2	5.6	4.5	8.8	6.7	9.3	19.8	9.8	17.0	19.0
土壤样品中的含量 (ng/g)	62.9	83.9	132.0	56.4	45.0	88.0	67.0	93.0	198.0	98.0	170.0	190.0
项 目	D3	D10	D12	D15	E4	E6	E8	E10	E13	F1	F6	F8
取 样 量 (g)	1.0006	1.0004	1.0007	1.0005	1.0003	1.0002	1.0003	1.0001	1.0008	1.0005	1.0003	1.0002
消解液中的浓度 (ng/mL)	15.2	12.8	10.4	8.7	4.4	5.5	11.4	10.3	4.7	6.8	5.1	7.2
土壤样品中的含量 (ng/g)	151.9	127.9	103.9	87.0	44.0	55.0	114.0	103.0	47.0	68.0	51.0	72.0

参考文献

- [1] 张凯, 鲍长利, 李增文等. 分析化学, 1997, 25 (4): 404-407
- [2] Schuster M, Schwarzer M. Atomic Spectroscopy, 1998, 19(3):121-128
- [3] Patel K S, Sharma P C, Hoffmann P. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000, 367(8): 738-741
- [4] Barefoot R R, Van Loon J C. Talanta, 1999, 49(1):1-14
- [5] 黄永健, 曾英, 周蓉生. 核技术, 2001, 24(3): 222-226
- [6] Farago M E, Peter Kavanagh, Roger Blanks, et al. Analyst, 1998, 123(3):451-454
- [7] Xiu-juan Jia, Tie-bang Wang, Jane Wu. Talanta, 2001, 54(1): 741-751
- [8] 金泽祥、杨样、陈文武等. 分析试验室, 2000, 19 (4): 37-39
- [9] 陈颖. 分析试验室, 1999, 18 (2): 27
- [10] Tohru Saito et al. Talanta, 1998, 46: 541
- [11] 董慧茹, 吕琨. 理化检验—化学分册, 1998, 34 (6): 277-281
- [12] 张光, 刘根起. 贵金属, 1998, 19 (1): 43-53
- [13] 刘彬, 孙佳娟. 冶金分析, 2001, 21(5):36-44
- [14] 金泽祥, 汤志勇. 分析试验室, 1991, 10(5):42-48
- [15] Zhiqiang Li, Yanzhi Shi, Piying Gao, Xuexin Gu. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1997, 358 (5/6) :519-522
- [16] 高景芝, 谷学新, 刘斌. 首都师范大学学报 (自然科学版), 1995, 16 (4): 69-71
- [17] 高 英, 谷学新, 周天泽. Anal.Chim.Acta, 332(1996): 307-312
- [18] 高景芝, 谷学新, 刘斌. 首都师范大学学报 (自然科学版), 1995, 16 (2): 65-68
- [19] 强红, 谷学新. 首都师范大学学报 (自然科学版), 1997, 18 (4): 58-62
- [14] 马东兰、丁国生、王玉炉等. 理化检验 (化学分册) 2001, 37 (11): 487-489, 492

第五章 主要结论及存在的问题

本章采用 ICP-MS 法与 GFAAS 法钯的测定值进行比对, 并对北京城区土壤样品中钯和铅的污染情况进行简单的总结。

1 钯的 ICP-MS 法分析

对最初 12 个湿法消解的土壤样品进行了 ICP-MS 法比对, 结果见表 5-1。

注: 此部分结果是由上海美国热电公司的陆文伟工程师, 用 X7 系列电感耦合等离子体质谱仪分析给出的。

表 5-1: ICP-MS 分析结果 (n=3)

项 目	取 样 量 (g)	消解液中的浓度 (ng/mL)			土壤样品中的含量 (ng/g)		
		Pt	Rh	Pd	Pt	Rh	Pd
空白		0.11	0.02	0.17			
A1	10.0004	8.3	1.38	34.5	20.4	3.4	85.8
A5	10.0023	9.2	1.02	21.3	22.7	2.5	52.8
B6	10.0044	24.6	4.50	66.1	61.2	11.2	164.8
B12	10.0188	22.3	4.11	14.3	55.4	10.2	35.8
C3	10.0158	10.9	2.26	57.1	27.0	5.6	142.1
C9	10.0155	10.8	1.50	27.4	26.6	3.7	68.1
D5	10.0078	18.4	4.06	82.6	45.6	10.1	205.9
D8	10.0190	17.3	3.06	41.8	42.8	7.6	103.9
E2	10.0207	23.0	1.10	8.3	57.2	2.7	20.2
E11	10.0142	11.6	2.06	16.4	28.7	5.1	40.5
F4	10.0101	14.4	0.42	34.7	35.8	1.0	86.2
F10	10.0038	35.8	2.74	60.8	89.3	6.8	151.5

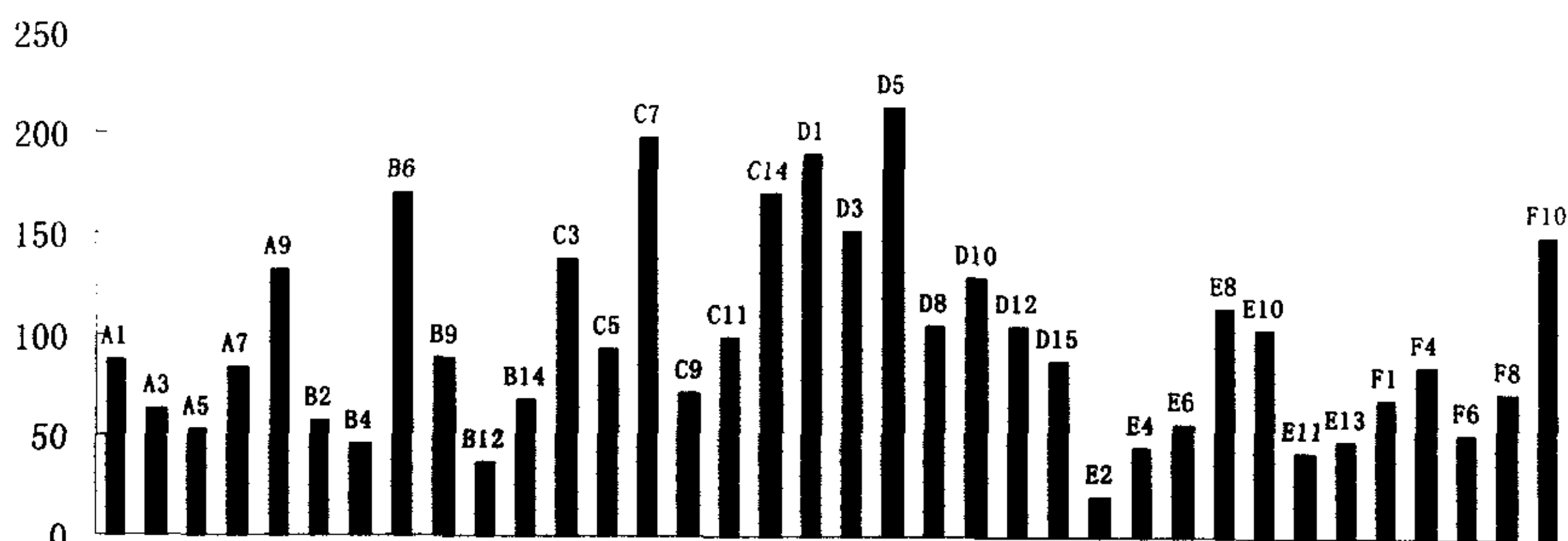
由表 5—1 所列的数据得知, 六个区土壤样品中钯的含量相对高于铂和铑, 其中铂的含量<100ng/g, 铑的含量<20ng/g, 钯的含量在 20.2~205.9ng/g 范围之内。

将表 5—1 的 ICP-MS 分析结果与第四章的 GFAAS 分析结果进行比较得知, 两者的测定结果相符合, 表明所建立的 GFAAS 法分析结果准确可靠。

2 土壤中钯分布情况的研究

由第四章的分析结果可知, 土壤中钯的含量在 20~213.5ng/g 之间。为了得到较为明显的分布情况, 现将各区的测定值作矩形分布图进行趋势分析, 见图 5—1。

图5-1 Pd的分布图



注：A 区为北京站—前门路段；B 区为复兴门—官员—西直门路段；C 区为人大四通桥—三元桥路段；D 区为东直门桥—航天桥路段；E 区为紫竹桥—航天桥路段；F 区为公主坟新兴桥停车场—六里桥长途站路段。

由图 5-1 可直观看出六个区中，各个采样点钯的含量差别较大。所分析的数据中，有少部分钯的含量超过 100ng/g，且超过点主要集中在 D 区，其它五个区只有一两个点较为突出，表明钯污染以 D 区最为严重，其次为 C 区。

3 土壤中铅分布情况的研究

由电镜扫描结果可知，在北京城区土壤中有一定的铅污染。由于电镜扫描(1)只能给出半定量分析结果，可信度只有 30~50%；(2)对元素含量在 0.5% 以下时，只能给出估计值，因此所得结果并不能如实反映实际情况。为了对北京城区的铅污染有一个相对具体的了解，将消解后的土壤样品，使用美国热电公司生产的 SOLAAR—M6 型原子吸收光谱仪，采用火焰原子吸收法，氘灯扣除背景的方式，直接测定其消解液中 Pb 元素的含量，以考察其中重金属 Pb 的污染程度，分析结果见表 5-2。

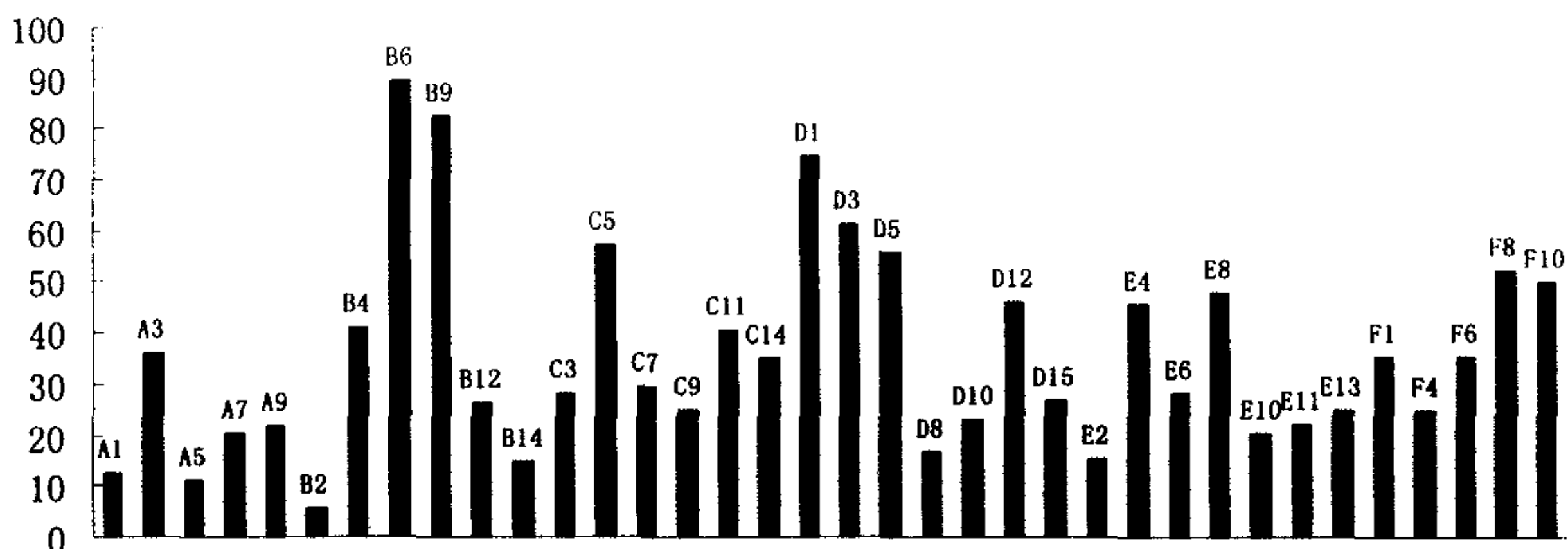
表 5-2：土壤样品中铅含量的 GFAAS 分析结果 (n=5)

项 目	A1	A3	A5	A7	A9	B2	B4	B6	B9	B12	B14	C3
土壤样品中的含量 (μg/g)	12.4	35.8	11.2	20.2	21.6	5.6	41.2	89.3	82.6	26.3	14.7	28.2

项 目	C5	C7	C9	C11	C14	D1	D3	D5	D8	D10	D12	D15
土壤样品中的含量 ($\mu\text{g/g}$)	57.3	29.5	25.1	40.5	35.1	74.8	61.4	55.6	16.7	23.0	46.3	26.9
项 目	E2	E4	E6	E8	E10	E11	E13	F1	F4	F6	F8	F10
土壤样品中的含量 ($\mu\text{g/g}$)	15.1	45.6	27.9	48.1	20.5	21.9	24.8	35.6	25.0	35.4	52.7	50.1

由表 5-2 的数据可知, 土壤样品中铅的含量在几十个 $\mu\text{g/g}$ 。为了更加方便的比较各区铅的污染程度, 将表 5-6 中的数据图形化。如图 5-2 所示, 铅的污染程度相对程度而言, 以 B 区的中部和 D 区的前面一段较为严重一些, A 区污染较轻, 其它区点基本上相差不大。从总体上看, 除了 A 区铅污染相对轻一些意外, 其它五区铅的分布基本还算均匀。

图5-2 Pb的分布图



4 结 论

将 36 个消解的土壤样品测定结果进行综合比较, 最后得出结论: 北京市二环路和三环路都存在一定程度的铅污染和铂、铯、钡污染。其中铅的污染程度为 $\mu\text{g/g}$ 级, 远远大于 ng/g 级钡的污染程度, 而钡的污染程度又相对大于铂, 铂又相对大于铯。虽然各个采样点的污染程度并不相同, 但铅和钡的污染程度相对来说都以 D 区 (东直门桥——航天桥路段) 最为严重, B 区 (复兴门——官园桥——西直门路段) 有几个采样点的铅和钡的含量也较高, 这与 X-射线能谱仪的铅扫描结果刚好一致。

由于所选择的路段都是车流量比较大、时常有堵车现象发生的区域, 因此估

计金属的污染程度除了与周边环境、车流量和堵车问题有很大的关系外,还与车的类型以及使用的汽油型号等有很大的关系。要想解决北京市的尾气污染问题,就必须在城区从根本上采取限制大型机动车辆以及含铅量过高的汽油的使用量和定期进行车辆尾气排放装置的检验,尽量淘汰不合格产品等措施。

5 还需进一步研究的的问题

一、虽然论文对铂、铑、钯以及铅的污染程度给出了一定的比较,但是由于时间问题,论文的结论有一定的局限性:(1)未能将所采集的土壤样品完全进行分析,可能在遗漏的采样点中会存在与结论差异较大的污染情况;(2)采集样品时,路段间隔比较大,相对采样点不够密集,不能真实考查污染的分布情况;(3)采样时,由于经验不足且是分组进行,没能将当时各个采样点的详细环境情况记录下来,只是对其区域的基本情况(如:此期间是否修路,采样点是否是加油站或停车场)有些了解,因此,对北京城区二环路和三环路的真实污染情况还不能进行真实全面地分析,所提供的结论只是局部的大概污染情况。

二、第五章得出的结论为铅和钯的污染程度相对来说都以D区(东直门桥——航天桥路段)最为严重,B区(复兴门——官园桥——西直门路段)有几个采样点的铅和钯的含量也较高;第三章电镜扫描数据的结论为,C区(人大四通桥——三元桥路段)的污染程度相对较轻;E区(紫竹桥——航天桥路段)与F区(公主坟新兴桥停车场——六里桥长途站路段)污染程度较大。综上似乎两者结论不同,但是仔细比较可知,电镜扫描只能提供相对含量在0.5%以上的元素的半定量结果,而且由于电镜所扫描的样品是经过1mol/L稀盐酸洗涤过的固体样品,所以无法给出元素确切的总含量;再者,对于含量在0.5%以下的铂、铑、钯和铅元素,电镜检测不到,因此也就无法提供这类数据,给出的结果仅是含量在0.5%以上的钼和钛等重金属的污染情况。而GFAAS法和ICP-MS法给出的果是关于消解后土壤样品中铂、铑、钯和铅的具体含量值,且只考察了这几个元素的污染情况,与电镜相比较,分析的是不同元素的污染情况,而且两章分析的采样点也不完全相同,因此,不能简单地从表面来理解两章的结论。

在校期间发表论文情况

1. 钱春燕, 郭启华, 邹洪, 谷学新。二安替比林芳香族衍生物在光度分析中的应用, 化学试剂, 2001, 23 (5): 277-281
2. 钱春燕, 郭启华, 谷学新, 邹洪。银杏样品中总黄酮的光度测定, 广西师范大学学报 (自然科学版), 2002, 20(1): 77-79
3. 钱春燕, 张妮娜, 左凤, 谷学新, 邹洪, 朱若华。溶膜预富集-石墨炉原子吸收法测定痕量钯, 分析试验室 (增刊), 2002, 21 (8): 42-43
4. 钱春燕, 郭启华, 谷学新, 邹洪。电感耦合等离子体-质谱联用及其在环境和生物样品中铂族金属分析中的应用进展, 化学研究, 2002, 13 (4): 47-51
5. 郭启华, 钱春燕, 邹洪, 谷学新。化学与申奥, 化学教育, 2001, 6: 1-5
6. 郭启华, 邹洪, 钱春燕, 谷学新。分析化学与兴奋剂检测, 首都师范大学学报 (自然科学版), 2001, 21 (4): 35-37, 47
7. 邹洪, 张妮娜, 郭启华, 钱春燕, 朱若华, 谷学新。钯-8-羟基喹啉-5-磺酸络合物电极反应和十二烷基硫酸钠增敏机理, 分析化学, 2002, (4): 406-410
8. 邹洪, 张妮娜, 郭启华, 钱春燕, 朱若华, 谷学新。钯的示波极谱测定, 分析化学, 2002, (3): 280-282

致 谢

在作论文期间，得到谷学新导师悉心的关心和勉励，他的谆谆教导和鼓励，使我有完成论文的信心和勇气。导师治学严谨，学识渊博，品德高尚，平易近人，在我学习期间不仅传授我做学问的秘诀，还传授我做人的准则，这些都将使我终生受益。无论是在理论学习阶段，还是在论文的选题、资料查询、开题、研究和撰写的每一个环节，无不得到导师的悉心指导和帮助。特别是在暑假期间，为了缓解我对家乡的思念，他还特意为我准备了家乡的土特产，令我非常感动。我愿借此机会向导师表示衷心的感谢！

在作论文期间，还得到邹洪、朱若华、施燕支、胡秋菊、汪洪杰等老师。邹洪和朱若华老师为我提供国内外最新相关资料，使我可以及时了解国内外相关方面的最新动态，使我受益非浅；施燕支、胡秋菊、汪洪杰等老师不仅为我及时安排上机测试时间，而且还耐心地为讲解仪器的使用方法和排除仪器使用过程中出现的问题，让我可以顺利完成上机操作任务。在此向各位老师表示感谢！

此外，还要对郭启华、张妮娜、左凤、苏文斌等同学的帮助表示感谢。

正是由于老师和同学们默默无闻的奉献和一贯的支持和鼓励，才使我有信心和毅力完成全部的学业，再次向他们表示最真挚的谢意！我愿在未来的学习和研究过程中，以更加丰厚的成果来答谢曾经关心、帮助和支持过我的所有老师和同学。

钱 春 燕

2003 年 5 月