

电感耦合等离子体 – 质谱联用及其在环境和生物样品中 铂族金属分析的应用进展

钱春燕, 郭启华, 谷学新*, 邹 洪

(首都师范大学 化学系, 北京 100037)

摘 要 本文简述了电感耦合等离子体 – 质谱联用 (LCP – MS) 技术和仪器的发展, 分析了环境和生物样品中铂族金属分析的主要困难, 综述了 90 年代以来国内外 ICP – MS 技术在环境和生物样品中铂族金属分析的最新进展, 引用文献 47 篇.

关键词 电感耦合等离子体质谱 环境和生物样品 铂族金属

中图分类号 O657.63

文献标识码 A

文章编号 1008 – 1011(2002)04 – 0047 – 05

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in the Analysis of Platinum Group Metals in Environmental and Biological Samples

QIAN Chun-yan, GUO Qi-hua, GU Xue-xin*, ZOU Hong

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

Abstract: The paper presents a review on the recent trends of inductively coupled plasma mass spectrometry in the analysis of platinum group metals in environmental and biological samples from the 1990s with 47 references, including the problems in the analysis of platinum group metals, some developments on technology and instruments of inductively coupled plasma mass spectrometry, and its applications to determination of platinum group metals in environmental and biological samples.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry; environmental and biological samples; platinum group metals

贵金属铂铑钯是作为汽车尾气处理装置中“三效催化剂”的主要活性组分(一般质量分数为 0.08% 铂、0.04% 钯、0.0050.007% 铑^[1]), 可将汽车尾气所排放出来的一氧化碳、氮氧化物和碳氢化合物等有害气体分解为二氧化碳、氮气和水等无害物质. 但这些贵金属又可能产生潜在的、难以预计的新的环境问题: 一部分贵金属将会排放到环境(大气粉尘、土壤)中, 在一定条件下溶入天然水、海水中, 继而进入植物、食品、生物体液或动物组织中. 在过去的十年里, 许多发达国家高速公路周围的沉积物、尘埃和植物中铂的浓度增加了 36 倍. 由于铂族元素的化学及生物降解的可能性较小, 所以对人体的潜在影响是不容忽视的^[2]. 近年来, 由于电感耦合等离子体 – 质谱 (ICP – MS) 连用技术的出现和发展, 元素的检出限逐渐降低, 环境和生物样品中的铂族元素研究变得十分活跃^[3-7], 但是由于铂族元素分析困难较大, 国内在这方面做的工作不多. 作者介绍了 ICP – MS 的发展, 并对其在环境和生物样品中铂族金属分析的应用作一综述.

1 ICP – MS 的分析性能

1.1 ICP – MS 的发展

收稿日期 2002 – 05 – 17.

基金项目 北京市教委资助课题(00kj – 095).

作者简介 钱春燕(1978 –), 女, 硕士生, 从事贵金属研究. * 通讯联系人 谷学新 E – mail: guxuexin@hotmail.com.

由于电感耦合等离子体(ICP)光源具有环形结构、激发温度高、电子密度大、惰性气氛等特点,可作为质谱(MS)的离子化源,两种技术联用,形成了一门先进的分析技术——ICP-MS技术.1980年由美国Iowa大学Ames实验室的Houk和Fassel等及英国Surrey大学的Gray等联合发表了关于ICP-MS的第一篇文章^[8],该技术从上世纪90年代以来得到了迅猛的发展^[9].1983年英国VG公司和加拿大SCIEX公司推出了第一台电感耦合等离子体质谱分析仪,此后,各国公司也相继推出了自己的新产品.ICP-MS仪器更新换代较快,从外型到内部构造、检测系统都更趋于完善、合理,在提高灵敏度和扣除背景干扰等方面都有了很大的发展.现在的ICP-MS技术已经可以成功地用于分析有机溶液,检测系统也由原来的光电倍增管发展到最新的灵敏度更高的光谱直读监测器,使得检测限可以达到ppt数量级;同时用半导体冷却保持检测器部分-35℃恒温,降低了噪声,提高了分辨率(大于0.01nm),缩短了运行时间.

1.2 ICP-MS的分析性能

ICP-MS技术是进行痕量和超痕量分析的近代方法之一,具有以下性能特点^[8,10]:(1)灵敏度高,一般比ICP-AES分析法高出13个数量级(因分析元素而异),特别是在测定质量数在100以上的元素时,灵敏度更高,检测限更低;(2)图谱简单,分析元素范围宽,可以直接方便地同时测定多种元素成分;(3)可进行元素的化学形态鉴定;(4)可以同时测定各种元素的同位素;(5)可进行多机联用;(6)动态线性范围宽;(7)具有高分辨能力和分析精度;(8)具有灵活的测定方式,即跳峰方式和扫描方式;(8)速度快,最新的仪器能在35s内得出75种元素的信号强度.

虽然ICP-MS技术具有很多的优点,但是它也有自身的缺点^[10]:(1)测定质量数低于41的离子比较困难;(2)谱线简单,在选择待测元素的谱线时自由度不够大,往往会遇到谱线干扰;(3)当有NaCl等盐类共存时,会使测定信号强度明显降低,受盐类干扰程度大;(4)接口部位通常要保持高温,使接口容易损坏或出现故障;(5)由于ICP-MS技术灵敏度很高,所使用的水、试剂、容器和室内气氛等必须严格保持洁净.

2 ICP-MS在环境和生物样品中铂族金属分析中的应用

2.1 环境和生物样品中铂族金属分析中的主要困难及主要分析方法比较

环境和生物样品中铂族金属的分析存在以下几个困难:(1)在环境和生物样品中的含量极少,通常含量为纳克、皮克甚至飞克级^[11],多数常规分析方法难以满足测定要求,若不进行分离富集,即使目前最灵敏的ET-AAS和ICP-MS技术对于它们的检测也是很困难的^[1];(2)环境和生物样品组成复杂,铂族金属的形态分布不确切,测定时基体效应大,分析过程中必须对样品进行前处理,但不同的处理方法结果差异较大;(3)铂族金属元素之间的化学性质极为相似,加之含量极低,有时为避免测定时相互之间的干扰,常以组试剂同时富集和测定多个元素,如要单独分析,则要求高选择性的分离富集方法和高灵敏度的测定方法;(4)铂族金属化学性质比较特殊,如某些氧化物或氯化物的挥发性大、氯化物的热稳定性差、稀溶液的稳定性低、络合物反应机理复杂等,在样品的前处理、分离富集及测定中要注意许多事项.

目前,可用于铂族元素分析的方法主要有光度法^[12]、原子吸收法(FAAS^[13]、ET-AAS^[14]、GFAAS^[15-17])、X-射线法^[18]、电化学法^[4,19](EC)、中子活化法^[20](NAA)和等离子体法(ICP-AES^[21]、ICP-MS^[24-47])等.其中,光度法、X-射线法和ICP-AES能分析到ppm级,而电化学法、ICP-MS、NAA和ET-AAS技术可满足ppb级和sub-ppb级金属离子的分析要求.尽管^[22]ET-AAS法检出限高,但分析速度慢、需要预先对分析元素进行分离富集及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,ICP-MS分析速度快、灵敏度高、线性范围宽(一般为5个数量级以上,而ET-AAS只能达到2~3个数量级)、抗干扰能力强、可以对强酸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,在现行分析方法中起主导作用.

2.2 样品的前处理

由于一般的进样都是采用液体进样,而且由于铂族金属形态的不确定性,对于环境和生物样品,在分析前大多要进行样品的前处理以将其转化为所期望的存在形式,因此样品的消解就显得很必要了.常用的消解方法主要有高压灰化法^[24,32,42,46]、微波消解法^[25,37,38,40,47]、紫外光解法^[37,41]或用酸简单消解法^[2,27,30,33,44,45].对于高含量的测试样品,在进行简单的处理后,便可直接进行测定,而对于低含量的,还必

取法^[24,44]、共沉淀法^[36]、火试金法^[2]和高效液相色谱法^[31]等。

2.3 ICP-MS 技术在环境和生物样品中铂族金属分析中的应用举例

ICP-MS 技术在环境和生物样品中铂族金属分析中的应用见表 1。近些年来,进样技术的改进,使得 ICP-MS 技术的分析性能得到进一步的提高,如同位素稀释(ID)-ICP-MS 准确度高,灵敏度好,且不需要对分析元素进行严格的定量回收^[23]。激光熔蚀(LA)-ICP-MS 可使化合物的制备程序简单化,减少因为化学试剂造成的潜在污染、挥发性元素的损失及分析物的稀释等缺点,还可获得干燥的等离子体从而减少氧化物的形成产生的干扰^[46]。而且随着高分辨(HR)、四极杆和双聚焦扇形质量分析器的应用,提高了 ICP-MS 检测的灵敏度,扩大了 ICP-MS 的应用范围,使得 ICP-MS 联用技术得到更好地发展,实现了一些样品的不经分离富集而直接进行测定。C. Barbante 等^[39]就曾带有双聚焦的 ICP-MS 仪测定了极地高山的雪和冰中的铂族金属,取样量不足 1 mL,检测限可达 0.0080.08 pg/g,显示了诱人的应用前景。

表 1 ICP-MS 在环境和生物样品中铂族元素分析中的应用

分析对象	消解方式	分离富集	检测方法	参考文献
人尿、血液	酸简单消解	火试金	ICP-MS	[2]
烟草	高压灰化	在线吸附萃取	ICP-MS	[24]
烟尘、血浆	微波消解	离子交换	ICP-MS	[25]
血液			ICP-MS	[26]
血液	酸简单消解		ICP-MS	[27]
血清	用酸稀释		ICP-MS	[28]
人尿			ICP-MS	[29]
血液	酸简单消解		ICP-MS	[30]
血浆	用酸稀释	HPLC	ICP-MS	[31]
人尿、尘埃	高压灰化		ICP-MS	[32]
空气颗粒物	酸简单消解	离子交换	ICP-MS	[33]
土壤、公路尘埃			ICP-MS	[34]
水		活性炭吸附	ICP-MS	[35]
地质样品	碱熔法	碲共沉淀		[36]
人尿	微波消解		HR-ICP-MS	[37]
	紫外消解		Q-ICP-MS	
空气颗粒物	微波消解		Q-ICP-MS	[38]
极地高山雪、冰		微型浓缩雾化	HR-ICP-MS	[39]
海水、沉积物	微波消解	在线流动注射	ID-ICP-MS	[40]
人尿	紫外消解		HR-ICP-MS	[41]
尘埃、土壤	高压灰化	离子交换	ID-ICP-MS	[42]
人尿	硝酸		ID-ICP-MS	[43]
植物、土壤	酸简单消解	在线吸附	ID-ICP-MS	[44]
水	酸简单消解	离子交换	ID-ICP-MS	[45]
草	高压灰化		HR-ICP-MS	[46]
土壤	微波消解		LA-ICP-MS	[47]
			HR-ICP-MS	

3 结语

ICP-MS 虽然可以达到铂族金属的测定要求,但是在测定过程中仍然会受到一些氧化物和二价离子的干扰^[46]。随着进样技术的改进,分离富集技术的发展及进样技术的联合应用,ICP-MS 技术的缺点虽然可以得到一定的弥补,但是其干扰的消除,灵敏度的提高和应用范围的扩大还将是研究的热点。

参考文献：

[1] Maria Balcezak. Analytical Methods for the Determination of Platinum in Biological and Environmental Materials [J]. Analyst,1997, 122 (5) 767R-74R.

- ed Kingdom [J]. *Analyst*, 1998, 123(3) : 451 – 454.
- [3] 臧树良. 环境及生物样品中铂族分析研究的进展 [J]. *化学通报*, 1997, (2) : 8 – 12.
- [4] Barefoot R R, Van Loon J C. Recent advance in the determination of the platinum group elements and gold [J]. *Talanta*, 1999, 49(1) : 1 – 14.
- [5] Krystyna Pyrzyńska. Recent advance in solid – phase extraction of platinum and palladium [J]. *Talanta*, 1998, 47(4) : 841 – 848.
- [6] Reddi G S, Rao C R M. Analytical technique for the determination of precious metals in geological and related materials [J]. *Analyst*, 1999, 124(8) : 1531 – 1540.
- [7] Yi Yuvin, Masuda, Akimase. Simultaneous Determination of Ruthenium, Palladium, Iridium, and Platinum at ultratrace levels by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Geological samples [J]. *Analytical Chemistry*, 1991, 68(8) : 1444 – 1450.
- [8] 叶松芳, 吴辛友, 姚建明. ICP – MS 分析进展及其在稀有难熔金属分析方面的应用 [J]. *稀有金属*, 2000, 24(1) : 57 – 61.
- [9] 汪尔康. 21 世纪的分析化学 [M]. 北京 : 科学出版社, 1999 : 28.
- [10] 齐文启, 孙宗光, 李国刚, 等. ICP – MS 及其在环境分析中的应用 [J]. *环境科学研究*, 1997, 10(2) : 40 – 44.
- [11] León C, Emons H, Ostapczuk, Hoppstock K. Simultaneous ultratrace determination of Platinum and rhodium by cathodic stripping voltammetry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 356(1) : 99 – 104.
- [12] Qu B. Recent Developments in the Determination of precious metals [J]. *Analyst*, 1996, 121 : 139 – 161.
- [13] 张凯, 鲍长利, 李增文, 等. 双硫脲螯合形成树脂分离富集地质样品中的微量金、铂、钯及其测定 [J]. *分析化学*, 1997, 25(4) : 404 – 407.
- [14] Schuster M, Schwarzer M. A new On – line Column Separation and Preconcentration System for the Seletive Determination of Trace and Ultratrace Levels of Palladium [J]. *Atomic Spectroscopy*, 1998, 19(3) : 121 – 128.
- [15] Patel K S, Sharma P C, Hoffmann P. Graphite furnace – atomic absorption spectrophotometric determination of palladium in soil [J]. *Fresenius 'Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 367(8) : 738 – 741.
- [16] Jia Xiujuan, Wang Tiebang, Wu Jane. Determination of palladium by graphite furnace atomic absorption spectroscopy without matrix matching [J]. *Talanta*, 2001, 54(1) : 741 – 751.
- [17] Valentina G T, Gennady N A, Valentin N M, et al. Observations on New Approaches for the Determination of Platinum – Group Elements, Gold and Silver in Different Geo chemical Samples from Siberia and the Far East [J]. *Geostandards Newsletter*, 2000, 24(2) : 171 – 182.
- [18] Atsushi Takahashi, Shukuro Igarashi, Yasuo Ueki, et al. X – ray fluorescence analysis of trace metal ions following a preconcentration of metal – diethyldithiocarbamate complexes by homogeneous liquid – liquid extration [J]. *Fresenius 'Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 368(7) : 607 – 610.
- [19] Hoppstock K, Alt F, Cammann K, et al. Determination of platinum in biotic and enviromentals Part II : A sensitive voltammetric method [J]. *Fresenius 'Zeitschrift fur Analytical Chemistry*, 1989, 335(6) : 813 – 816.
- [20] 黄永健, 曾英, 周蓉生. 铜镍矿样中铂和钯的离子交换预富集中子活化分析研究 [J]. *核技术*, 2001, 24(3) : 222 – 226.
- [21] Hall G E M, Pelchat J C. Analysis of geological materials for gold, platinum and palladium at low ppb levels by fire – ICP mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 1994, 115(1/2) : 61 – 72.
- [22] Rao C R M, Reddi G S. Platinum group metals (PGM) : occurrence, use and recent trends in their determination [J]. *Trends in analytical chemistry*, 2000, 19(9) : 565 – 586.
- [23] 漆亮, 胡静. 同位素稀释 – 等离子体质谱法快速测定铬铁矿中的铂族元素 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2000, 19(4) : 414 – 415.
- [24] Lee M L, T⁹ lg G, Beinrohr E, Tsch⁹ pel P. Preconcentration of palladium, platinum and rhodium by on – line sorbent extraction for graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Analalytic Chimima Acta*, 1993, 272(2) : 193 – 203.
- [25] Vlasankova R, Otruba V, Bendl J, et al. Preconcentration of platinum group metals on modified silica gel and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in airborne particulates [J]. *Talanta*, 1999, 48(4) : 839 – 846.
- [26] Morrison J G, White P, McDougall S, et al. Validation of a highly sensitive ICP – MS method for the determination of platinum in biofluids : Application to clinical pharmacokinetic studies with oxaliplatin [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2000, 24(1) : 1 – 10.
- [27] Nygren O, Vaughan G T, Florence T M, et al. Determination of Platinum in Blood by Adsorptive Voltammetry [J]. *Analytical Chem-*

- [28] Casetta B, Roncadin M, Montanari G, et al. Determination of platinum in Biological Fluids by ICP – Mass Spectrometry [J]. *Atomic Spectroscopy*, 1991, 12(3), 81 – 86.
- [29] Artelt, Creutzenberg O, Kock H, et al. Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters : a model study [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 228(2 – 3) : 219 – 242.
- [30] Tothill P, Matheson L M, Smyth J F, et al. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Determination of Platinum in Animal Tissues and a comparison with Atomic Absorption Spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1990, 5(7) : 619 – 622.
- [31] Cairns W R L, Ebdon L, Hill S J. lecture : A high performance liquid chromatography - inductively coupled plasma-mass spectrometry interface employing desolvation for speciation studies of platinum in chemotherapy drugs [J]. *Fresenius 'Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 355(3) : 202 – 208.
- [32] Schramel P, Wendler I, Lustig S. Capability of ICP-MS (pneumatic nebulization and ETV) for Pt-analysis in different matrices at ecologically relevant concentrations [J]. *Fresenius 'Journal of Analytical Chemistry*, 1995, 353(2), 115 – 118.
- [33] Mukai H, Ambe Y, Morita M J. Flow Injection Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Determination of Platinum in Airborne Particulate Matter [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1990, 5(1) : 75 – 80.
- [34] Farago M E, Kavanagh P, Blanks R, et al. Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom [J]. *Fresenius 'Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 354(5/6) : 660 – 663.
- [35] Hall G E M, Pelchat J C. Determination of palladium and platinum in Fresh Waters by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Activated Charcoal Preconcentration [J]. *Atomic Spectrometry*, 1993, 8(8) : 1059 – 1065.
- [36] 靳新娣, 朱和平. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铂、钯、钌、铑、铱合金 [J]. *分析化学*, 2001, 29(6) : 653 – 656.
- [37] Krachler M, Alimonti A, Petrucci F, et al. Analytical problems in the determination of platinum- group metals in urine by quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 363(1) : 1 – 10.
- [38] Gomez M B, Gomez M M, Palcios M A. Control of interference in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 404(2) : 285 – 294.
- [39] Barbante C, et al. Determination of Rh, Pd, and Pt in Polar and Alpine Snow and Ice by Double- Focusing ICP-MS With Microconcentric Nebulization [J]. *Anal. Chem*, 1999, 71(19) : 4125 – 4133.
- [40] Colodner D C, Boyle E A, Edmond M. Determination of Rhenium and platinum in Nature Waters and Sediments, and Iridium in Sediments by Flow Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(10) : 1419 – 1425.
- [41] Begerow J, Turfeld M, Dunemann L. Determination of physiicigical platinum leverls in Human using Magnetic Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Combination With Ultraviolet Photolysis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11(6) : 913 – 916.
- [42] Muller M, Heumann K G. Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples [J]. *Fresenius 'Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 368(1) : 109 – 115.
- [43] Olivares J A, Houk R S. Suppression of Analyte signal by various concomitant salts in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Analytical chimica*, 1986, 58(1) : 20 – 25.
- [44] Parent M, Vanhoe H, Moens L, et al. lecture : Determination of low amounts of platinum in environmental and biological materials using thermospray nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Fresenius 'Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 354(5/6) : 664 – 667.
- [45] Colodner D C, Boyle E A, Edmond J M. Determination of Rhenium and Platinum in Natural Waters and Sediments, and Iridium in Sediments by Flow Injection Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(10) : 1419 – 1425.
- [46] Vanhaecke F, Verstraete D, Moens L, et al. presented at the Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, *Florida*, 1996, FP.
- [47] Motelica-Heino M, Rauch S, Morrison G M, et al. Determination of palladium, platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436(2) : 233 – 244.