

铂族金属及其形态分析进展

刘少轻 施燕支 朱若华^a

(首都师范大学分析测试中心 北京市 100037)

^a(首都师范大学化学系 北京市 100037)

摘 要 本文主要从铂族金属的存在形式、分析流程以及测定方法三方面论述了铂族金属及其形态分析的进展, 引用文献 71 篇。

关键词 电感耦合等离子体-质谱法, 铂族金属, 形态分析。

中图分类号: O 657. 61 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2007)02-0043-07

1 引言

目前, 汽车污染已成为城市大气污染的主要污染源。为了治理汽车尾气污染, 世界各国都在采取安装尾气排放器等措施, 以减少汽车尾气所排放出来的碳氢化合物、一氧化碳、氮氧化物等有害气体给环境带来的污染。另外, 还要求汽车使用无铅汽油以提高汽车尾气排放净化器的催化效率。在汽车尾气处理装置中, 铂、钯、铑作为催化剂的活性成分, 是汽车尾气处理中的“三效催化剂”, 一般含量为 0.08% 的铂, 0.04% 钯, 0.005% 铑, 其中铂、铑是“三效催化剂”中的主要活性成分, 铂主要用来加快一氧化碳、碳氢化合物转变成二氧化碳和水。由于铂的储量少, 价格高, 而钯对一氧化碳、碳氢化合物的转化能力并不逊于铂, 近些年来常用部分或全部的钯取代铂。催化剂中的贵金属可以将汽车尾气所排放出来的碳氢化合物、一氧化碳、氮氧化物等有害气体分解为二氧化碳、氮气和水等无害物质。但是铂族金属又可能会产生潜在的, 难以预测的新的环境问题。由于有一部分铂族金属将会排放到环境中, 在一定条件下可溶解进入天然水、海水、土壤中。继而进入植物、食品、生物体液、动物组织中。由于铂族金属在城市环境中的不断增加, 引起人们对有关环境和生物样品中铂的形态分布及其环境、生理效应研究的极大关注。经研究发现, 城市环境中的铂金属主要来源于汽车尾气净化装置中铂、钯、铑的排放, 而且铂的排放已近乎无处不在的程度。在过去的十年里, 澳大利亚、比利时、瑞典、德国、英国等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 3—6 倍^[1]。北京城市公路尘土中铂、钯、铑的含量也远远高于郊区^[2]。

因此, 研究铂族金属的测定方法并进行形态分析具有非常重要的意义。目前所用的分析方法主要包括光度法^[3-8]、电化学法^[4-10]、中子活化法^[11-15]、火焰法^[16]和石墨炉原子吸收光谱法^[17]、原子荧光光谱法(AFS)^[18]、电感耦合等离子体原子发射光谱分析法(ICP-AES)^[19]、电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)^[20]等。原子吸收和原子发射光谱法由于灵敏度的限制, 因此在进行土壤中贵金属的测定时, 需在测定前进行富集^[21], 操作过程繁琐, 需要较长的分析时间。ICP-MS 是 20 世纪 80 年

本文系北京市自然科学基金资助课题(No. 2063025)和北京市教委资助项目(No. KM 200610028007)

联系人, 电话: (010) 68902695; E-mail: liushaoqing0521@163.com

作者简介: 刘少轻(1981—), 女, 石家庄市人, 首都师范大学在读研究生, 从事 ICP-MS 的研究工作。

收稿日期: 2006-10-17; 接受日期: 2006-11-03

代发展起来的无机元素分析测试技术,它以独特的接口技术将电离特性和四极杆质谱计的灵敏快速扫描的优点相结合而形成的一种新的元素和同位素分析技术,ICP-MS 具有优良的仪器性能,高的灵敏度、低的检出限,对实际样品的分析有好的抗干扰能力,可以分析元素周期表上的几乎所有元素^[22]。

上述方法大都限于总量的测定,研究表明铂族金属的生物毒性不仅与其总量有关,更大程度上由其形态分布所决定。不同的形态产生不同的环境效应,直接影响到铂族金属的毒性、迁移及在自然界的循环。因此铂族元素的形态分析就显得尤为重要。本文将从铂族金属的存在形式、分析流程以及测定方法等方面进行论述。

2 铂族金属的存在形式

铂族金属在不同的基体中分布形式不同,其主要形式有以下几种:

2.1 天然存在形式

目前我国已发现 200 余种铂族元素矿物,可分为 4 大类^[23]:

(1) 自然金属:自然铂、自然钯、自然铑、自然铱等;(2) 金属互化物:钯铂矿、铑铱矿、钨铑铱矿,以及铂族金属与铁、镍、铜、金、银、铅、锡等以金属键结合的金属互化物;(3) 半金属互化物:铂、钯、铑、铱等与砷、碲、硒、锑等以金属键或具有相当金属键成分的共价键型化合物;(4) 硫化物与砷化物。工业矿物主要有砷铂矿、自然铂、等轴砷铑钯矿、碲钯矿、砷铂铑矿、碲钯铑矿及砷碲钯镍矿。砷铂矿和等轴砷铑钯矿多见于原生铂矿床,自然铂多产于砂铂矿。

西安科技大学的杨建业^[24]对我国贵州普安煤矿中的贵金属进行了研究,发现贵金属主要以硫酸盐的形式存在,其中 Rh, Pd, Ir, Pt, Au, Ag 的硫酸盐的含量高 720, 15, 000, 310, 2380, 360 和 32, 300ng/g。

中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所的成杭新,谢学锦,沈瑞平^[25]对我国贵州西部的土壤和水系沉积物中的铂、钯的存在形式进行了研究,研究表明贵州西部土壤、水系沉积物中的铂、钯主要由 $> 5\mu\text{m}$ 颗粒铂、钯和 $5\mu\text{m}$ 的超微细铂、钯组成,前者的存在形式既有硫、砷化物颗粒铂,又有金属互化物类颗粒铂;后者的存在形式主要以铁锰氧化物态为主,其次为水提取态、粘土吸附和可交换态、有机结合态及与硅酸盐、碳酸盐、硫化物结合的超微细铂、钯。粒径数据的初步统计表明,硫、砷化物颗粒铂的粒径主要集中在 $5\text{--}10\mu\text{m}$ 之间,金属互化物类颗粒铂的粒径为 $8\text{--}11\mu\text{m}$ 。含量数据的统计表明,颗粒铂的含量占样品总量铂的 $10\%\text{--}70\%$,超微细铂占样品总量铂的 $30\%\text{--}90\%$,其中水提取态、粘土吸附和可交换态、有机结合态和铁锰氧化物态 4 种超微细铂占样品总量铂的 $20\%\text{--}50\%$,剩下的 $10\%\text{--}40\%$ 为与硅酸盐、碳酸盐、硫化物结合的超微细铂。

2.2 城市环境中的存在形式

目前在国内还没有发现有人做此方面的工作,国外的文献也不是太多,德国在这方面做了较多的工作,但是仅限于铂的研究。对于铑和钯的形态研究至今还没有文献报道。德国国际环境与健康研究中心的 Lustig 等^[26]研究发现尽管铂具有惰性,但是在腐植酸的土壤中铂主要以金属氧化态存在。Nachtigall 等^[27]研究发现铂在高速公路隧道中的尘土主要是以金属态存在,德国国际环境与健康研究中心的 Nischwitz 等^[28]对公路尘土作了进一步的研究,发现水可溶性的金属态的铂主要以 Pt(II), Pt(IV) 的形式存在。

国内对城市环境中铂族金属形态的研究很少,是我们分析工作者以后努力的方向。

3 形态分析的流程

对铂族金属目前还没有成型的分析流程,但是由于铂族金属和重金属具有很多相似性,所以重

金属形态分析的流程对于我们研究铂族金属的形态有很高的参考利用价值。常见土壤和沉积层中重金属形态分析流程列于表 1^[29-44]。

其中被大家普遍认同的是 Tessier 流程和欧盟 BCR (SM & T) 流程

在后来的应用实践中,BCR 的三步顺序提取流程得到进一步修正: 强化第二步条件, 改为 $0.5 \text{ mol/L NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 提高了 HNO_3 酸度, 并增加残余态以利于质量控制。近来一些作者又提出增加水提取态作为第一步, 该程序证明对金属在土壤中的评价是有用的。

目前, Tessier 的提取流程和 BCR 顺序提取方案已成为研究土壤、沉积物重金属污染状态时被普遍采用的方法。

重金属形态分析的流程对于土壤和沉积物中贵金属形态分析具有重要的指导和参考意义。

表 1 常用的形态分析流程

Cambrell	Shuman	Tessier-提取溶剂	BCR-提取溶剂
水溶态	交换态	可交换态 $1 \text{ mol/L MgCl}_2, \text{pH} = 7.0$	酸溶态(如碳酸盐结合态) 0.11 mol/L HAC
易交换态	水溶态	碳酸盐结合态(弱酸可溶态) $1 \text{ mol/L NaAc}, \text{HAc pH} = 5.0$	可还原态(如铁锰氧化物态) $0.1 \text{ mol/L NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}, \text{HNO}_3$ 调至 $\text{pH} = 2$
无机化合物沉淀态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态(可还原态) $0.04 \text{ mol/L NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, $4.4 \text{ mol/L HAC}, 96$	可氧化态(如有机态) $8.8 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2, \text{HNO}_3$ 调至 $\text{pH} 2-3$, $1 \text{ mol/L NH}_4\text{Ac}, \text{HNO}_3$ 调至 $\text{pH} = 2$
大分子腐殖质结合态	松结合有机态	有机质结合态(可氧化态) $0.02 \text{ mol/L HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2, \text{pH} = 2, 85$, $3.2 \text{ mol/L NH}_4\text{Ac}, 3 \text{ mol/L HNO}_3$	
氢氧化物沉淀吸收态或 吸附态	氧化锰结合态	残余态 HF, HClO_4	
硫化物沉淀态 残渣态	紧结合有机态 无定形氧化铁结合态 硅酸盐矿物态		

4 测定方法

准确形态分析的主要手段是联用技术, 即先用有效的在线分离技术将某种元素的各种化学形式进行选择分离, 然后用高灵敏度的无机元素检测技术进行测定。这些联用技术正在环境科学、临床化学、毒理学和营养学等领域不断扩大应用范围。最常用的做法是依据被分析物的物理化学特征, 如挥发性、电荷、极性、质量及分子的空间结构等性质, 选择气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、超临界流体色谱(SFC)和毛细管电泳(CE)等现代色谱学分离技术进行被测物质的形态分离, 然后用原子吸收光谱(AAS)、原子荧光光谱(AFS)、微波诱导等离子体-原子发射光谱(MIP-AES)、电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)和电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)等高灵敏度、高选择性的无机元素检测技术进行测定^[45-47]。形态分析的研究真正引起广泛重视并得到迅速发展是在过去 10 年期间。这主要是因为 ICP-MS 技术的发展, 该技术极高的检测灵敏度(10^{-15})以及可以方便地与分离技术联用的特点为形态分析提供了强有力的检测手段。最近几年来, 形态分析的研究报道急速增长, 每年发表 400—500 篇文章。据统计, 大约有 1/3 的形态分析文献采用的是 ICP-MS 检测。ICP-MS 还可应用同位素稀释法分析, 以使测定结果不受样品基体的干扰^[48, 49], 应用同位素标记法显示元素在分析过程中形态的转变, 用以验证联用方法的有效性^[50]。

其中应用在铂族金属的形态分析的联用技术有:

4.1 HPLC

HPLC 通常是在室温下进行,对高沸点和热不稳定化合物的分离不需经过衍生化,HPLC 适合于环境分析以及生物活性物质分析。同时,HPLC 拥有较多的可改变的因素(包括固定相和流动相等),使得 HPLC 的适用性非常广泛。

在化学形态分析中应用较多的是离子色谱(IC),因其具有分离游离或络合物离子型化合物的能力。反相(RP)HPLC 由于利用了离子对试剂,因而也能广泛用于分子型化合物的分离。随着 HPLC 与各种检测器联用技术的发展,各种 HPLC 形式的微柱分离系统也得到发展。HPLC 和 RPHPLC 可用于 Pt^[26, 28]、Se^[51]、Hg^[52, 53]、As^[54, 55]、Sn^[56, 57]、Pb^[58]等元素的多种化学形态的分离。

目前,所有与 HPLC 联用的检测系统中,原子光谱和质谱已证实最适合于痕量元素的化学形态分析。

4.1.1 HPLC-FAAS, HPLC-AES 的联用

FAAS 不仅具有极好的金属间选择性,同时还具有易接受液体样品的特点。HPLC-FAAS 联用技术在化学形态分析中的应用实例很多^[59],它的最大缺点是灵敏度较低。由于铂族金属元素的含量一般都很低,所以这样的监测技术是不可行的。

HPLC 主要和原子发射光谱中的 ICP-AES 及 DCP-AES 联用。MIP 由于其气体温度低,对大量溶剂非常敏感。尽管人们为这种等离子体设计了几种连续喷雾系统^[60],但已证明 MIP 不可能在与 HPLC 联用中得到普及。DCP 对各种溶剂有很好的承受力,利于与 HPLC 联用。HPLC 与 ICP-AES 联用的发展趋势是采用 HPLC 微柱以减少 HPLC 与 ICP-AES 之间的接口效应。

4.1.2 HPLC-ICP-MS 的联用技术

由于 ICP-MS 具有高分辨等离子体质谱仪、多接收高分辨等离子体质谱仪和飞行时间质谱仪,随着接口技术进一步改进和计算机信息处理技术不断升级,它分析对象扩展到金属硫因异构体、金属纳米粒子胶体和生物抗体、磷化蛋白、肉类、人尿、中毒人体器官、血清中 DNA 片段、有机汞(铅、锡)化合物、农作物等^[61]。是目前公认的最灵敏、最可靠的色谱检测系统,尤其适合元素及同位素分析。HPLC-ICP-MS 技术已日趋成熟,并已广泛用于环境化学中的形态分析^[62-67]。HPLC-ICP-MS 技术最大的困难是:大量有机溶剂的引入抑制了 ICP-MS 的灵敏度,缓冲液中的盐类及大量有机物质可能阻塞进样系统和接口锥孔。

4.2 毛细管电泳

毛细管电泳(CE)法在最近几年快速发展,很有发展前景^[68, 69]。它用于形态分析具有通用性好,分析时间短,样品消耗量少,分离效率高且分析成本低的优点^[70]。但受进样量限制而最低检出浓度大,分析方法还有待完善。已经有文献报道利用 CE-ICP-MS 做铂的形态分析^[26, 28],分离在 150cm × 50mm ID 的毛细管中进行,流出液通过接口,设定迟豫时间 50ms,ICP-MS 雾化器流速为 1.045L/min,进行二价和四价铂和氯的络合物的分离和测定。作者在土壤中加入了一定的铂的不同价态的化合物,发现与水作用 3 天和 7 天后的土壤中 PtCl₆²⁻ 占主要形式,大约占总量的 80%,随着时间的推移,14 天以后 PtCl₆²⁻ 的含量降到总量的 12%—14% 左右。

5 展望

铂族金属形态分析的主要目的是确定它的迁移及在自然界的循环,其分析难度比测定总量要难得多,因此发展可靠的分析方法和检测仪器,准确的测定环境中的铂族元素仍是今后发展的主要

方向。CE 与 ICP-MS 的联用在分析铂族金属形态方面显示了一定的优势,尤其是在铂族金属动力形态分析方面,但受进样量限制而最低检出浓度大,分析方法还有待完善。

RPHPLC 在铂族金属形态分离方面显示了巨大的优势,由于 ICP-MS 具有优良的仪器性能,高的灵敏度、低的检出限,对实际样品的分析有好的抗干扰能力,可以分析元素周期表上的几乎所有元素,因此 RPHPLC 与 ICP-MS 的连用将成为分析铂族金属形态的强有力的手段。但是由于大量有机溶剂的引入抑制了 ICP-MS 的灵敏度,缓冲液中的盐类及大量有机物质可能阻塞进样系统和接口锥孔,因此研究新的接口技术已经刻不容缓。

参考文献

- [1] Cicchella D, De Vivo B, Lima A. Palladium and Platinum Concentration in Soils from the Napoli Metropolitan Area, Italy: Possible Effects of Catalytic Exhausts[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, **308**(1): 121.
- [2] 施燕芝, 贺润娟, 王娟, 朱若华. 敞口消解 ICP-MS 同时测定北京地区环境尘土样品中痕量钨、铍、钼的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(4): 741.
- [3] 李振亚. 贵金属冶金物料中微量钨、钼、铍的双波长分光光度法同时测定的研究[J]. *分析试验室*, 1994, **13**(1): 47.
- [4] 陈小兰, 林海山, 余璐. 活性炭富集、比色法测定冶金浸出液中低含量的钨、钼[J]. *广东有色金属学报*, 2002, **12**(1): 64.
- [5] 李振亚, 马媛, 吴立生. 光度法直接测定原生富钨矿及浮选精矿中痕量钨、钼的研究[J]. *分析试验室*, 2000, **19**(4): 5.
- [6] 庞文林, 李兵. 火试金-DO 光度法测定微量钨、钼[J]. *湖南有色金属*, 2002, **18**(3): 39.
- [7] 莫修深. DO 光度法连续测定钨钼[J]. *中国资源综合利用*, 2001, (12): 12.
- [8] 莫修深. 含铂废催化剂中钨的分析[J]. *中国资源综合利用*, 1995, (4): 7.
- [9] 王艳, 叶宪曾, 许振华等. 脱乙酰壳多糖化学修饰电极测定钨的研究[J]. *高等学校化学学报*, 1996, **17**(9): 1367.
- [10] 张凤君, 董爱娟, 孙其志. 偏最小二乘催化极谱法同时测定钨、钼、铍[J]. *分析化学*, 1997, **25**(1): 76.
- [11] 刘广军, 戴冬梅, 高洪涛. 纯化氧化镍中子活化分析测定地球化学物质中的铂族元素[J]. *曲阜师范大学学报*, 2002, **28**(2): 77.
- [12] Rietz B, Krarup-Hansen A, Rorth M. Determination of Platinum by Radiochemical Neutron Activation Analysis in Neural Tissues from Rats, Monkeys and Patients Treated with Cisplatin[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **426**(1): 119.
- [13] Dai X X, Koeberl C, Froschl H. Determination of Platinum Group Elements in Impact Breccias using Neutron Activation Analysis and Ultrasonic Nebulization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry After Anion Exchange Preconcentration[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **436**(1): 79.
- [14] Polkowska Motrenko H, Danko B. Effect of Acid Digestion Method on Cobalt Determination in Plant Materials[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, **408**(1—2): 89—95.
- [15] Alfassi Z B, Probst T U, Rietz B. Platinum Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis with Special Reference to the Spectral Interference of Sc-47 on the Platinum Indicator Nuclide Au-199[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, **360**(1—3): 243.
- [16] 姚丽珠, 杨红苗, 宋义等. 火焰原子吸收光谱法测定脱氢催化剂中钨、铍、钼的含量[J]. *冶金分析*, 2003, **23**(5): 14.
- [17] 韩华云, 林琳, 郝庆秀等. 高压消解-石墨炉原子吸收法测定大气飘尘中的微量钨[J]. *环境污染与防治*, 2003, **25**(1): 63.
- [18] 朱国辉, 朱展才, 薛辉等. 荧光猝灭测定痕量钨[J]. *分析化学研究简报*, 2003, **31**(1): 48.
- [19] 范哲锋, 杜黎明, 靳晓涛. 氧化铝负载二苯基硫脲分离富集 ICP-AES 测定贵金属的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, **23**(2): 365.
- [20] 袁倬斌, 吕元琦, 张裕平. 电感耦合等离子体质谱在铂族元素分析中的应用[J]. *冶金分析*, 2003, **23**(2): 24.
- [21] 孙中华, 章志仁, 毛英等. 小试金-光谱法同时测定地质试样中的痕量钨、钼、铍、钨[J]. *贵金属*, 2002, **23**(4): 39.
- [22] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术在地学研究中的应用[J]. *地学前缘*, 2003, **10**(2): 367.
- [23] 贵金属—铂族金属[J]. *中国有色冶金*, 2005, (6): 64.
- [24] Yang J. Modes of Occurrence and Origins of Noble Metals in the Late Permian Coals from Puan Coalfield, Guizhou, Southwest China[J]. *Fuel*, 2006, **85**(12—13): 1679—1684.
- [25] 沈瑞平, 谢学锦, 成航新. 表生环境中钨钼存在形式的研究[J]. *地质与勘探*, 2002, **38**(z1): 203—207.
- [26] Lustig S, Zang S, Michalke B, Schramel P, Beck W. Transformation Behaviour of Different Platinum Compounds in a Clay-Like Humic Soil: Speciation Investigations[J]. *The Science of the Total Environment*, 1996, **188**(2): 195—204.
- [27] Nachtigall D, Kock H, Artelt S, Levens K, Wünsch G, Rühle T, Schögl R. Platinum Solubility of a Substance Designed as a Model for Emissions of Automobile Catalytic Converters[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 1996, **354**(5): 742—746.
- [28] Nischwitz V, Michalke B, Ketrup A. Speciation of Pt(II) and Pt(IV) in Spiked Extracts from Road Dust using on-Line Liquid

- Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, **1016**(2): 223—234
- [29] 王学锋, 杨艳琴. 土壤植物系统重金属形态分析和生物有效性研究进展[J]. 化工环保, 2004, **24**(1): 1—5
- [30] 邵孝侯, 邢光熹. 连续提取法区分土壤重金属元素形态的研究及应用[J]. 土壤学进展, 1994, **22**(3): 1—2
- [31] 陈世俭, 胡嵩堂. 土壤铜形态及有机质的影响[J]. 长江流域资源与环境, 1995, **4**(4): 367—369
- [32] Tessier A. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate, Trace Metals[J]. *Anal. Chem.*, 1979, **51**(7): 844—851.
- [33] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, **13**(2): 154—155
- [34] 隆茜, 张经. 陆架区沉积物中重金属研究的基本法及其应用[J]. 海洋湖沼通报, 2002, **3**(3): 25—35
- [35] 魏俊峰, 大清, 金莲等. 广州城市水体沉积物中重金属形态分布研究[J]. 土壤与环境, 1999, **2**(1): 10—14
- [36] Singh A K, Benerjee D K. Grain Size and Geochemical Partitioning of Heavy Metals in Sediments of the Damodar River—A tributary of the Lower Ganga, India[J]. *Environ. Geol.*, 1999, **39**(1): 91—98
- [37] 杨宏伟, 王明仕, 徐爱菊等. 黄河(清水河段)沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究[J]. 环境科学研究, 2001, **14**(5): 20—22
- [38] Wiese SBO, Macleod CL, Lester JN. A Recent History of Metal Accumulation in the Sediments of the Thames Estuary, United Kingdom [J]. *Estuaries*, 1997, **20**(3): 483—493
- [39] Forstner U. *Metal Pollution in Aquatic Environment (Second Edition)* [M]. Berlin: Springer Verlag, 1981.
- [40] Tretry J H, Metz S A. Decline in Lead Transport by the Mississippi[J]. *Riv. Sci.*, 1985, **230**: 439—441.
- [41] Presley B J, Tretry J H. Heavy Metal Inputs to Mississippi Delta Sediments, A Historical View [J]. *Water Air Soil Poll.*, 1980, **13**: 481—494
- [42] Ph. Quevauviller, Rauret G, López-Sánchez J F, Rubio R, Ure A, Muntau H. Certification of Trace Metal Extractable Contents in a Sediment Reference Material (CRM 601) Following a Three-Step Sequential Extraction Procedure[J]. *The Science of the Total Environment*, 1997, **205**(2): 223
- [43] Sahuquillo A, López-Sánchez J F, Rubio R. Use of a Certified Reference Material for Extractable Trace Metals to Assess Sources of Uncertainty in the BCR Three-Stage Sequential Extraction Procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **382**(3): 317—327.
- [44] Ph. Quevauviller. Operationally Defined Extraction Procedures for Soil and Sediment Analysis I Standardization [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 1998, **17**(5): 289—297.
- [45] Klaus G. Heumann. Hyphenated Techniques the Most Commonly used Method for Trace Elemental Speciation Analysis [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, **373**(6): 323—324
- [46] Brice Bouyssiere, Joanna Szpunar, Ryszard Lobinski. Gas Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection in Speciation Analysis [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, **57**(5): 805—828
- [47] Bernhard Michalke. The Coupling of LC to ICP-MS in Element Speciation—Part II: Recent Trends in Application [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, **21**(3): 154—165
- [48] Robert Nusko and Klaus G. Heumann. Chromium Speciation with Isotope Dilution Mass Spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, **286**(3): 283—290
- [49] Alistair A. Brown, Les Ebdon and Steve J. Hill. Development of a Coupled Liquid Chromatography-Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Method for Lead Speciation [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, **286**(3): 391—399
- [50] Jochen Vogl, Heumann K G. Determination of Heavy Metal Complexes with Humic Substances by HPLC/ICP-MS Coupling using on-line Isotope Dilution Technique [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1997, **359**(4—5): 438—441.
- [51] Richard J. Kraus, Stephen J. Foster and Howard E. Ganther. Analysis of Trimethylselenonium Ion in urine by High-Performance Liquid Chromatography [J]. *Analytical Biochemistry*, 1985, **147**(2): 432—436
- [52] Bushee D S, Krull S I, Smith B, Jr., Schleicher R G. Determination of Organolead Compounds by Liquid Chromatography with on-line Extraction and Ultraviolet Detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1987, **194**: 235—245
- [53] Rapsomanikis S, Craig P J. Speciation of Mercury and Methylmercury Compounds in Aqueous Samples by Chromatography-Atomic Absorption Spectrometry After Ethylation with Sodium Tetraethylborate [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1991, **248**(2): 563
- [54] Edmonds J S, Shibata Y, Francesconi K A, Yoshinaga J, Morita M. Arsenic Lipids in the Digestive Gland of the Western Rock Lobster *Panulirus Cygnus*: An Investigation by HPLC-ICP-MS [J]. *The Science of The Total Environment*, 1992, **122**(3): 321—335
- [55] Wijesekera R L, Henry K D, Ranasinghe P. The Detection and Estimation of (A) Arsenic in Opium, and (B) Strychnine in Opium and Heroin, as a Means of Identification of Their Respective Sources [J]. *Forensic Science International*, 1988, **36**(3—4): 193—209
- [56] McLaren J W, Beauchemin D, Beman S S. Analysis of the Marine Sediment Reference Material PACS-1 by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1988, **43**(4—5): 413—420
- [57] Dias L F, Saint-Pierre T D, Maia S M. Determination of Arsenic, Lead, Selenium and Tin in Sediments by Slurry Sampling

- Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using Ru as Permanent Modifier and NaCl as a Carrier [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, **57**(12): 2003—2015.
- [58] Enikoe Tat, Viktor G Mihucz, Anita Varga, Gyula Zray and Edit Cseh. Effect of Lead, Nickel and Vanadium Contamination on Organic Acid Transport in Xylem Sap of Cucumber[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1999, **75**(3): 219—223.
- [59] Koelbl G. Concepts for the Identification and Determination of Selenium Compounds in the Aquatic Environment [J]. *Marine Chemistry*, 1995, **4**(3—4): 185—197.
- [60] Barnes R N. *Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis*[M]. London: Heyden, 1981. 302—332.
- [61] 李金英, 郭冬发, 姚继军, 曹淑琴. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)新进展[J]. *质谱学报*, 2002, **23**(3): 164.
- [62] Beauchemin D, Mickelthwait R K, VanLoon G W, Hay G W. Determination of Metal/Organic Associations in Soil Leachates by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1992, **95**(1—2): 187—198.
- [63] Hietala A G P. A Membrane Interface for Aqueous Sample Introduction Into Inductively Coupled Plasmas[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1990, **45**(10): 1103—1108.
- [64] Inoue Y, Kawabata K, Takahashi H, Endo G J. Determination of Arsenic Compounds using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Ion Chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 1994, **675**(1—2): 149.
- [65] Ebdon L, Hill S J, Rivas C. Lead Speciation in Rainwater by Isotope Dilution-High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1998, **53**(2): 289—297.
- [66] Chicarelli M I, Eckardt C B, Owen C R, J R. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in the Detection of Organometallic Compounds in Chromatographic Fractions from Organic Rich Shales[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, **15**(3): 267—274.
- [67] Edmonds J S, Shibata Y, Francesconi K A, Yoshinaga J, Morita M. Arsenic Lipids in the Digestive Gland of the Western Rock Lobster *Panulirus Cygnus*: An Investigation by HPLC-ICP-MS[J]. *The Science of the Total Environment*, 1992, **122**(3): 321—335.
- [68] Zhang X, Stuart J N, Swedler J V. Capillary Electrophoresis with Wavelength-Resolved Laser-Induced Fluorescence Detection[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, **373**(6): 332.
- [69] Moini M. Capillary Electrophoresis Mass Spectrometry and Its Application to the Analysis of Biological Mixtures[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, **373**(6): 466.
- [70] Rubén I, Mejuto M C, Cela R. Speciation of Organomercurials in Marine Samples using Capillary Electrophoresis[J]. *Talanta*, 1993, **40**(11): 1631—1635.

Development of Species Analysis of Platinum Group Element

LU Shao-Qing SHI Yan-Zhi ZHU Rou-Hua^a

(Analysis and Experiment Center of Capital Normal University, Beijing 100037, P. R. China)

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037, P. R. China)

Abstract This paper mainly reviewed the species analytical process and determination method of platinum group element, with 71 references.

Key words ICP-MS, Platinum Group Elements, Species Analyses

2007 年《光谱实验室》征订启事

《光谱实验室》实际售价连续 3 年下降(2004—2006 年)之后, 2007 年订价作适当调整如下:

每册(240 页)售价为第 1 期 70 元/本, 其余 40 元/本; 双月刊, 每份年订价为 240 元(1—6 期)。

欲订阅的读者请到全国各地邮电局(所)办理订阅手续, 邮发代号为 82-863。错过时间者, 可直接通过邮局汇款向本编辑部联络处订阅。

地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 刘建林, 邮编: 100095, 电话: (010) 62452937。

《光谱实验室》编辑部

2007 年 3 月 25 日