

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学
博 士 后 研 究 工 作 报 告

贵金属元素的光化学蒸气发生-ICPMS 研究及应用

段华玲

工作完成日期 2017 年 05 月

报告提交日期 2017 年 07 月

厦门大学

2017 年 07 月

贵金属元素的光化学蒸气发生-ICPMS 研究及应用

Study and Application of Photochemical Vapor Generation-ICPMS
method for noble metal elements

博 士 后 姓 名 段华玲

流动站（一级学科）名称 化学

专 业（二级学科）名称 分析化学

研究工作起始时间 2015 年 08 月

研究工作期满时间 2017 年 08 月

厦 门 大 学

2017 年 07 月

厦门大学博士后研究工作报告 著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（ ）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

摘要

光化学蒸气发生技术 (PCVG) 是一种实现了分析物与样品基体分离的气体进样技术, 应用于痕量元素分析方面具有诸多优势。本研究利用特制的光化学蒸气发生装置首次得到了 Ir 和 Ru 的稳定可靠的 PCVG 信号。将光化学蒸气发生装置, 与流动注射体系以及 ICPMS 检测技术联用, 通过优化小分子有机酸的种类及浓度、照射时间、载气流量等条件, 建立了 FI-PCVG-ICPMS 分析水样中 Au、Ag、Pt、Rh、Pd、Ir、Ru 等贵金属元素的方法。方法精密度除了 Ru 为 9.2% ($0.1 \mu\text{g/L}$, $n = 5$) 外, 其他元素均小于 4.6% (Ag, $0.2 \mu\text{g/L}$, $n = 5$)。检测限 (LOQ, 10σ , $n = 10$) 为 5 pg/L (Ir) $\sim 0.01 \mu\text{g/L}$ (Ru), 方法空白与检测限水平相当。考查了 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等离子对贵金属元素的 PCVG 反应的影响, 结果表明, 当 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量小于 4 mM 、 NO_3^- 小于 1 mM 时, 贵金属元素的 PCVG 基本不受影响。而对于某些元素, 如 Pt 和 Pd, 当 NO_3^- 含量为 1 mM 时即产生严重的抑制效应。向河水、自来水、矿泉水样品中添加一定量的标准溶液, 加标回收率均在 80% \sim 120% 之间, 表明本研究所建立的分析方法对这三类样品的适用性, 但其中均未检出任何贵金属元素。

关键词: 光化学蒸气发生; 电感耦合等离子体质谱; 贵金属

Abstract

Photochemical vapor generation (PCVG), as a gas sampling technique that makes analytes separate from matrix, has numerous advantages on the application of trace element analysis. In this study, stable and reliable PCVG signals of Iridium and ruthenium were firstly obtained using a special PCVG device. The PCVG device was coupled with a flow injection system and ICPMS technique. The main factors of PCVG, such as type and concentration of low molecular weight (LMW) organic acid, irradiation time, carrier gas flow, were optimized. Methods of FI-PCVG-ICPMS were developed for noble metal elements (Au, Ag, Pt, Rh, Pd, Ir, Ru) analysis in water sample. The method precision was lower than 4.6% (Ag, 0.2 $\mu\text{g/L}$, $n = 5$), except for Ru of 9.2% (0.1 $\mu\text{g/L}$, $n = 5$). The limit of quantifications (LOQ, 10σ , $n = 7$) were 5 pg/L (Ir) \sim 0.01 $\mu\text{g/L}$ (Ru), and the method blanks were at the same level. The effect of Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- on the PCVG signals of noble metal elements had been investigated. The results showed that the PCVG signals of noble metals elements were not influenced when the concentration of Cl^- and SO_4^{2-} were less than 4 mM and NO_3^- less than 1 mM. However, 1 mM NO_3^- addition could result in serious suppression effect for some elements, like Pt and Pd. When certain amounts of standard solution were added to river water, tap water and mineral water, spiked recoveries were in the range of 80% \sim 120%, which suggested that the methods developed were applicable for the three types of sample. However, there were no noble metal elements were detected.

Key words: photochemical vapor generation; inductively coupled plasma mass spectrometry; noble metal elements

1 绪论	1
1.1 贵金属元素研究背景	1
1.2 贵金属分析的检测技术	2
1.2.1 检测技术	2
1.2.2 存在的问题	3
1.3 解决方案	3
1.3.1 数学校正	3
1.3.2 调整仪器	5
1.3.3 化学分离	5
1.3.4 进样方式	6
1.4 化学蒸气发生在贵金属元素分析中的应用	6
1.4.1 铀	7
1.4.2 金	8
1.4.3 银	8
1.4.4 钨	9
1.4.5 铈	10
1.4.6 钪	11
1.4.7 铂	11
1.5 光化学蒸气发生技术	12
1.5.1 相关应用	13
1.5.2 硬件开发	14
1.5.3 机理研究	16
2 研究方案及内容	17
2.1 课题的提出	17

2.2 研究方案.....	18
2.3 方案可行性分析.....	19
2.3 研究内容.....	21
3 七种贵金属元素的光化学蒸气发生-ICPMS 法测定	22
3.1 引言	22
3.2 实验部分	22
3.2.1 仪器.....	22
3.2.2 试剂.....	24
3.2.3 器皿清洗.....	24
3.2.4 实验内容.....	24
3.3 结果与讨论	25
3.3.1 反应介质的选择.....	25
3.3.2 照射时间的选择.....	35
3.3.3 载气流量的选择.....	43
3.3.4 共存离子的影响.....	51
3.3.5 方法性能.....	53
3.3.6 实际样品分析.....	55
3.4 本章小结	56
4 结论与展望	58
4.1 主要结论	58
4.2 不足之处	59
4.3 研究展望	59
参考文献	61
致 谢	73
博士生期间发表的学术论文	74
博士后期间发表的学术论文	75

个人简历	76
联系地址	76

厦门大学博硕士论文摘要库

1 绪论

1.1 贵金属元素研究背景

贵金属，包括钌（Ru）、铑（Rh）、钯（Pd）、锇（Os）、铱（Ir）、铂（Pt）、金（Au）和银（Ag）八个元素，其中铂、钌、铑、钯、锇和铱统称为铂族金属。贵金属元素位于元素周期表第五周期和第六周期的VIII族和IB族，d电子轨道都未填满，具有对反应分子的亲电性、亲核性、氧化还原能力等性质，且强度适中，利于形成中间“活性化合物”，具有较高的催化活性和特殊的选择性，同时具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀等特性[1]。

随着科技的发展和人们的认识不断深入，贵金属元素被越来越广泛地应用于国防、军工、电子、能源、化工、石油、汽车、医药等领域，有“工业维生素”之称[2]。贵金属材料在仪器仪表中用作敏感元件，对仪器仪表的精度、可靠性和使用寿命起着关键和核心作用。几乎所有的贵金属都可用作催化剂，常用的是铂、钯、铑、银、钌，在化工、医药、能源等领域发挥着重要作用。许多环境治理技术也与催化技术密不可分，如汽车尾气净化催化剂中铂、钯、铑能有效地将汽车尾气中的CO、NO_x和碳氢化合物转化为无毒的CO₂、N₂和H₂O。此外，有机废物的生物降解，土壤污染和水污染处理，石油污染物净化等都与贵金属催化剂密不可分。因此，贵金属元素也被誉为“环保卫士” [3]。

但与此同时，越来越多的贵金属通过不同途径进入环境。自20世纪70年代后期起，铂族元素被用作汽车尾气净化催化剂（美国（1975年）、日本（1976年）、欧洲（1986年））。随着近年来汽车使用量的不断增大，由于机械磨损、化学反应等原因导致的铂族元素向环境的释放量不断增大。除此之外，工业制造废气废水中贵金属的排放，含铂抗癌药物及抗风湿类药物的使用，以及其他工业应用（化工、电子、玻璃、珠宝）等也是铂族元素很重要的人为源[4, 5]。研究发现，无论是城市道旁尘土，还是偏远的格陵兰岛和南极洲的冰雪，贵金属元素

的浓度水平均有显著提高[6-10]。这表明含铂族元素的颗粒物能够被长距离输送，人为排放量的不断增加使贵金属元素可能成为潜在的环境污染物[11, 12]。

这些人为排放到环境中的贵金属元素大多呈惰性，本身对生物体无害。但这些元素可能与环境中某些共存化合物进行一系列化学反应，转化为生物可利用的形态，从而发生生物富集，最终进入食物链[13]。甚至，它们可能会转化为毒性更强的形态，威胁人类健康，如氯化物的存在可能促使细胞破坏力很强的贵金属卤化物的生成[14, 15]。已有研究表明，持续暴露在可溶性含铂化合物环境中可能引发过敏、哮喘、痉挛、心血管疾病，某些 Rh 的卤化物具有诱发癌症的可能性[16]。考虑到贵金属元素对人体的影响，且可能成为潜在的环境污染物，建立快速、方便、准确的分析方法测定环境样品中痕量、超痕量的贵金属元素十分必要。

1.2 贵金属分析的检测技术

1.2.1 检测技术

贵金属元素在环境中的浓度非常低，如污泥、道旁灰尘、土壤中的含量一般在 ng/g 水平[17, 18]，河流中浓度一般为 ng/L 水平，而河口、海洋中的浓度则达到 pg/L 水平[5, 19-21]。因此，必须采用高灵敏、高选择性的方法才能满足样品测定需求。通常，用于贵金属元素分析的检测技术包括原子吸收法（AAS）、电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）、电感耦合等离子体质谱法（ICPMS）等。

石墨炉原子吸收光谱法[22, 23]具有选择性好、操作简单、维护费用低等优点。然而该方法检出能力有限，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[24]。ICP-AES 和 ICPMS 的元素适用范围广，能够分析元素周期表中几乎所有元素，而且都可实现多元素同时分析，在元素分析领域占据主导地位。相比于 ICP-AES[25, 26]，ICPMS 的检出限更低（ 10^{-13} 量级）、线性范围更宽（达到 9 个数量级），在痕量/超痕量元素分析方面更具优势。三重四极杆-ICPMS[27, 28]和高分辨-ICPMS[29]的应用，对于一些复杂样品的测定可以不

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 ICPMS 所特有的功能[18, 19]。综上所述，高灵敏、快速、简便的 ICP-MS 已成为贵金属分析最有利的分析手段。

1.2.2 存在的问题

环境样品中贵金属的含量极低，而共存的干扰因子极有可能与其水平相当或者更高，这使干扰问题成为 ICPMS 测定贵金属时最主要的问题，而且往往比测定其他痕量元素时更为严重。ICPMS 的干扰分为质谱干扰和非质谱干扰两种类型，质谱干扰包括同质异位素干扰和多原子离子干扰，非质谱干扰包括基体效应和接口效应。非质谱干扰可通过采用合适的样品预处理方法进行消除，而质谱干扰受仪器分析原理本身限制，往往更为棘手。表 1-1 列举了所有可能的贵金属元素的同质异位素干扰和多原子离子干扰[27, 28, 30, 31]。

1.3 解决方案

为了消除 ICPMS 测定贵金属元素存在的质谱干扰，一系列可能的解决方案被报道，主要包括：数学校正、调整仪器、改变进样方式、化学分离[32]。

1.3.1 数学校正

数学校正是 ICPMS 技术中利用数学计算的方式将定量的、重叠的干扰信号扣除的方法。该方法速度快、应用方便、不需要额外的实验操作，但受限于干扰信号的强度。Parent *et al.*[33]的研究指出，Hf/Pt 比值达到 50 时，能够通过数学校正的方法得到 Pt 的准确结果，而这也是目前被报道的 ICPMS 测定 Pt 时对 Hf 的最大耐受量。另一方面，干扰物信号的确定过程本身具有很大不确定性，即受仪器条件（雾化气流量、透镜电压、射频功率）和待测样品基质变化影响很大。如，Hf 的信号本身可能也会受环境样品中共存组分的影响（ $^{162}\text{DyO}^+$ 、 $^{162}\text{ErO}^+$ 、 $^{138}\text{Ba}^{+40}\text{Ar}$ （ $^{178}\text{Hf}^+$ ）； $^{163}\text{DyO}^+$ 、 $^{139}\text{La}^{+40}\text{Ar}$ （ $^{179}\text{Hf}^+$ ）； $^{180}\text{Ta}^+$ 、 $^{180}\text{W}^+$ 、 $^{164}\text{DyO}^+$ 、 $^{164}\text{ErO}^+$ 、 $^{140}\text{Ce}^{+40}\text{Ar}$ （ $^{180}\text{Hf}^+$ ））。这些都可能造成样品中 Hf 的含量被高估，而 Pt 则可能被低估。因此，不同的环境样品，选择的 Pt 的同位素不同，都可能导致产生不同程度的误差[34, 35]。

表 1-1 贵金属元素的质谱干扰

Table 1-1 Isobaric interferences of the noble metal elements

Mass	Element ^a	Polyatomic interference
96	Ru(5.5), Mo(16.5)	
98	Ru(1.9), Mo(23.8)	
99	Ru(12.7)	$^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$, $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}$
100	Ru(12.6), Mo(9.6)	^{84}SrO
101	Ru(17.1)	$^{84}\text{SrOH}$, $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$, $^{64}\text{Ni}^{37}\text{Cl}$
102	Ru(31.6), Pd(0.96)	^{86}SrO
103	Rh(100)	$^{86}\text{SrOH}$, ^{87}SrO , $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$, ^{87}RbO , $^{66}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$, $^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$
104	Ru(18.6), Pd(11.0)	$^{87}\text{SrOH}$, ^{87}SrO
105	Pd(22.2)	$^{88}\text{SrOH}$, ^{89}YO , $^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$, $^{69}\text{Ga}^{36}\text{Ar}$, $^{68}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$
106	Pd(27.3), Cd(1.2)	^{90}ZrO , ^{89}YOH , $^{66}\text{ZnAr}$, $^{88}\text{Sr}^{18}\text{O}$
107	Ag(51.8)	^{91}ZrO
108	Pd(26.7), Cd(0.88)	^{92}ZrO , $^{91}\text{Zr}^{17}\text{O}$, $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}$, ^{92}MoO , $^{68}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$
109	Ag(48.2)	^{93}NbO
110	Pd(11.8), Cd(12.4)	^{94}ZrO , ^{94}MoO
184	Os(0.02), W(30.6)	^{168}ErO , ^{168}YbO
186	Os(1.6), W(28.6)	^{170}ErO , ^{170}YbO
187	Os(1.6), Re(62.9)	^{171}YbO
188	Os(13.3)	^{172}YbO
189	Os(16.1)	^{173}YbO
190	Os(26.4), Pt(0.01)	^{174}YbO , ^{174}HfO
191	Ir(38.5)	^{175}LuO
192	Os(41), Pt(0.8)	^{176}YbO , ^{176}HfO , ^{176}LuO
193	Ir(61.5)	^{177}HfO
194	Pt(32.9)	^{178}HfO , $^{177}\text{Hf}^{17}\text{O}$, $^{176}\text{Hf}^{18}\text{O}$, $^{176}\text{Y}^{18}\text{O}$
195	Pt(33.8)	^{179}HfO , $^{178}\text{Hf}^{17}\text{O}$, $^{177}\text{Hf}^{18}\text{O}$, $^{178}\text{HfOH}$
196	Pt(25.3), Hg(0.2)	^{180}HfO , ^{180}WO , ^{180}TaO
197	Au(100)	^{181}TaO , $^{180}\text{HfOH}$
198	Pt(7.2), Hg(10.0)	$^{181}\text{TaOH}$, ^{182}WO

^a: values in parentheses are abundances in %.

1.3.2 调整仪器

使用碰撞/反应池技术和双聚焦扇形磁场质谱均属于通过调整仪器消除干扰的方法[32, 36]。碰撞反应池技术消除干扰的过程是利用反应池中的反应气 (O_2 或 NH_3) 与待测离子或干扰离子反应, 发生质量转移, 从而消除质谱干扰。Simpson *et al.* [31] 以 O_2 为反应气, 将干扰物 MO^+ 转化为 Mo_n^+ , 从而消除 Pt ($^{194}Pt/^{178}Hf^{16}O$, $^{195}Pt/^{179}Hf^{16}O$)、Pd ($^{106}Pd/^{90}Zr^{16}O$, $^{108}Pd/^{92}Zr^{16}O$)、Au ($^{197}Au/^{181}Ta^{16}O$)、Ag ($^{107}Ag/^{91}Zr^{16}O$, $^{109}Ag/^{93}Nb^{16}O$) 测定时的干扰。Kan *et al.*[37] 以 NH_3 为反应气, 消除了 HfO^+ 和 $HfOH^+$ 对 Pt 的干扰, 成功用于道路灰尘样品中 Pt 的测定。三重四极杆 ICPMS 的多重筛选功能, 即筛选目标离子、目标离子进行质量转移、测定质量转移后的目标离子的过程也能够有效去除贵金属测定时的质谱干扰。Machado *et al.* 向八极杆碰撞反应池中通入氧气, 使 $^{195}Pt^+$ 、 $^{103}Rh^+$ 转化为 $^{195}Pt^{16}O^+$ 和 $^{103}Rh^{16}O^+$, 避免了多原子离子干扰, 成功测定了沉积物、肥料、污泥等样品中的 Pt 和 Rh[27]。Suoranta *et al.* 则以 NH_3/He (1:9) 混合气为反应气使 ^{103}Rh 、 ^{108}Pd 和 ^{195}Pt 分别转化为质荷比为 171、159 和 229 的多原子目标离子, 实现了 Rh、Pd 和 Pt 的无干扰测定 [28]。双聚焦扇形磁场质谱 (double-focusing sector field mass spectrometers, SF-ICPMS) 分辨率 ($m/\Delta m$) 可以达到 10000, 当去除 HfO 干扰所需的分辨率小于 10000 时 (如, $^{194}Pt/HfO$, $^{195}Pt/^{179}HfO$) [29, 36], 可满足要求, 反之则无能为力 (如, $^{107}Ag/^{91}ZrO$, $^{109}Ag/^{93}NbO$) [31]。而且, 由于购置费用较高 (约普通四级杆质谱的两倍), 其应用范围受到限制。

1.3.3 化学分离

化学分离指通过将目标元素和干扰元素转化为化学行为不同的形态实现基体分离的手段, 是最可靠的克服干扰的方法。然而, 这类方法往往非常繁琐、费时、操作困难, 引入的化学物质容易造成样品沾污。常用的分离方法包括共沉淀法、色谱分离[38]。共沉淀是最早的分离技术之一, Te、Se、As、Hg、Cu 等常在还原剂 (如 $SnCl_2$ 、甲酸) 存在时用来分离贵金属和基体组分, 并实现一定倍数的富集[39, 40]。色谱分离是贵金属元素测定中最常用的分离富集方法, 所用的色谱柱主要有离子交换柱和 C_{18} 柱, 离子交换柱分为阳离子交换柱和阴离子交换柱两种。阳离子交换树脂是基于阳离子交换树脂能够保留一些基体阳离子, 而

不能保留贵金属元素形成的络合物阴离子，从而实现目标离子与干扰物的分离。阴离子交换树脂是基于贵金属元素形成的阴离子络合物保留在阴离子交换树脂上，而其他一些基体离子不能被阴离子交换树脂保留而被去除[41]。

1.3.4 进样方式

进样系统直接影响引入等离子体中样品基体的量，是控制基体效应的重要环节。传统雾化进样方式，即使采用半导体控温系统去除一部分气溶胶态水分子，氧化物的产率仍然只是控制在2%以内，对于含量极低、易受氧化物干扰的贵金属的测定仍然是不利的。采用“干”等离子体的进样方式，包括电热蒸发[42]、激光剥蚀等[43]，可以减少含O和OH的多原子离子产生，从而降低氧化物干扰。电热蒸发是利用瞬间大电流使微量样品短时间内完全蒸发的方法，该过程可以使氧化物产率降低1~2个数量级，其他多原子离子干扰也大大降低。Vanhaecke *et al.* 采用电热蒸发的方法去除了Hf的干扰，并应用于道路灰尘、植物、大气气溶胶等环境样品中Pt和Rh的测定[44]。激光剥蚀不仅避免了消解过程引入大量化学试剂造成的样品沾污，也能有效地控制多原子离子干扰，被用于汽车尾气颗粒物、道路尘土、河底沉积物等的测定[45]。

1.4 化学蒸气发生在贵金属元素分析中的应用

化学蒸气发生法（CVG）指将待测元素转变为挥发性元素或化合物，经气液分离后实现分析物与样品溶液分离的一类气体进样技术。已有的化学蒸气发生法包括发展最成熟的氢化物发生法、电化学蒸气发生法、超声辅助化学蒸气发生法、微波辅助化学蒸气发生法、光化学蒸气发生法以及挥发性产物分别为烷基化物、氧化物、螯合物、羰基化物或卤化物的化学蒸气发生法。元素周期表中可进行化学蒸气发生的元素如表 1-2 所示[46-48]。可见，除了经典的 As、Sb、Bi、Ge、Sn、Pb、Se 和 Te 八种“氢化物发生元素”以及 Hg 外，越来越多的过渡金属元素、贵金属元素甚至非金属元素被报道可进行化学蒸气发生。

I A																0	
H	II A										III A	IV A	V A	VIA	VII A	He	
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B		I B	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

表 1-2 元素周期表中可化学蒸气发生的元素

(蓝: 氢化物; 红: 螯合物; 浅绿: 羰基化合物; 绿: 氟化物; 黄: 冷蒸气; 橘: 氧化物)

Table 1-2 Volatilizable elements in Periodic Table

(blue: hydrides; red: chelates; light green: carbonyl; green: fluoride; yellow: cold vapor; orange: oxide)

将化学蒸气发生应用于贵金属元素分析, 不仅能够实现目标元素与复杂基体的分离, 而且避免了样品雾化过程中水分进入等离子体, 从而有效地控制质谱干扰。然而, 受贵金属元素的挥发性产物稳定性、气液分离效率等因素影响, 已报道的化学蒸气发生法分析贵金属元素的分析性能往往并不理想[49]。

1.4.1 铱

铱 (Ir) 是一种密度很高的银白色金属, 相对密度为 22.65, 仅次于锇 (22.7) [2]。铱的熔点高(2440°C), 具有耐腐蚀性和高温抗氧化性等良好特性, 使其被广泛应用于各个领域, 尤其是对抗高温、抗腐蚀要求较高的领域[50]。与其他贵金属一样, 铱的配合物种类众多, 除了在化学、化工和电子等方面有广泛应用外, 在汽车净化催化剂方面也有应用[16]。但是, 相比于其他贵金属元素, 铱的分析方法相关的报道较少, 而且检出限较高, 无法满足某些低含量环境样品的测定需求[34, 41]。相应地, 其生态风险、环境影响等方面的数据也相对较少。

化学蒸气发生法作为一种在线实现目标物与基体分离的气体进样技术, 在 ICPMS 分析中具有独特优势。Feng *et al.* 第一次报道了 Ir 可以进行化学蒸气发生。可能由于挥发性产物稳定性较差、气液分离效率较低等因素导致其灵敏度与经典

的氢化物发生元素 (As 和 Se) 相差较远[51]。Fornieles *et al.*考查了 Ir 的化学蒸气发生效率, 为 28%。即便如此, Ir 挥发性形态的存在证明了其进行光化学蒸气发生的可能性[14]。然而, 目前为止, 并没有 Ir 的光化学蒸气技术相关的任何报道。

1.4.2 金

金 (Au) 的传统应用领域为首饰珠宝、金融储备、镶牙业、照相、制笔等。随着科学技术的发展, 金的化学稳定性、良好的导电导热性能等不断被开发应用, 广泛应用于电子工业、航空航天、化学工业等。纳米金的出现使人们认识到含金催化剂在很多反应中的催化活性, 有关金催化剂的开发和研究越来越多。据报道, 已成功研发出以金代替部分铂的汽车尾气净化催化剂[2]。可见, 金催化剂在基础研究领域和工业应用中都有巨大潜力。

伴随金的应用领域越来越广泛, 其环境生态影响也引起了人们的关注, 同时新的分析方法不断被报道。Simpson *et al.*以 O_2 为反应气, 利用动态反应池技术消除了 $^{181}TaO^+$ 对 $^{197}Au^+$ 的干扰[52]。Hsu *et al.*用电热蒸发-ICPMS 法测定了尘土样品中的 Au, 检出限为 $0.4 \mu g/L$ [42]。Barefoot 综述了高分辨-ICPMS 法测定地质样品中 Au 的方法, 检出限可达到亚 pg/g 级别[36]。Luna *et al.*第一次报道了 Au 可进行氢化物发生, 发生效率为 $92 \pm 4\%$ [53]。Moor *et al.*用 ICPMS 对 Au 的化学蒸气发生进行了研究, 并估算得到检出限为 $4 ng/L$ [54]。然而, Xu 和 Sturgeon 得到 Au 的化学蒸气发生产率小于 6%, 可能是因为挥发性产物极不稳定造成的[55]。大部分已报道的研究 Au 的化学蒸气发生的检测方法采用 ICPAES 或 AAS 法, 检出限为 $\mu g/L$ 水平, 不能满足环境样品中超痕量水平 Au 的测定。Guo *et al.*[56] 研究发现 Au 可进行光化学蒸气发生, 但由于产物十分不稳定, 信背比仅为 16 ($10 \mu g/L$), 至今未见后续相关报道。

1.4.3 银

银 (Ag) 位于元素周期表中 IB 族, 导电性和导热性在所有金属中是最好的, 延展性仅次于金。银具有较高的化学稳定性, 化学活性居于金和铜之间[2]。随着科学技术的发展, 银的应用范围由传统的货币和装饰品不断被扩展到现代工业各个领域。卤化银和硝酸银具有很强的光敏感性, 可用于制作感光胶片、X射线

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库