

## 茜素红-S螯合形成树脂吸附测定地质样品的金、铂和钯

王琳, 于亚辉, 来新泽, 胡家祯, 刘军, 刘铮

(河南省岩石矿物测试中心 国土资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 郑州 450012)

**摘要:** 以茜素红-S(1,2-二羟基蒽醌-3-磺酸钠)为螯合剂, 与大孔强碱性阴离子树脂 D296-R 合成茜素红-S 螯合形成树脂, 能够在酸性介质中使螯合形成树脂中的-OH 离解出  $H^+$ , 变成-O-, 与大体积的贵金属碘络阴离子  $[MeI_4]^{2-}$  相遇形成稳定的螯合物。在较宽的酸度范围内使 Au、Pt、Pd 与贱金属有效分离, 并抑制  $NO_3^-$  对贵金属吸附的影响。与高压密闭溶矿方式相结合, Au、Pt、Pd 的回收率均大于 92%, 检出限: Au 0.047 ng/g、Pt 0.082 ng/g、Pd 0.051 ng/g。应用于铂族元素地球化学成分分析一级标准物质中 Au、Pt、Pd 的测定, 结果与认定值的相对误差(RE)为-7.58%~10.9%, 相对标准偏差(RSD)均小于 9.86%。

**关键词:** 分析化学; 螯合形成树脂; 茜素红-S; D296-R 树脂; Au; Pt; Pd

**中图分类号:** O652.6; O658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)04-0034-08

### Determination of Gold, Platinum and Palladium in Geological Samples Adsorbed by Alizarin Red-S Chelate Forming Resin

WANG Lin, YU Yahui, LAI Xinze, HU Jiazhen, LIU Jun, LIU Zheng

(Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology Ministry of Land and Resources, Henan Province Rock & Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450012, China)

**Abstract:** A new type of alizarin red-S chelating resin was synthesized by chelating alizarin red-S (1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid sodium) with macroporous strong basic anion resin D296-R. The chelating resin can dissociate -OH into  $H^+$  in acidic medium and turn into -O-, which can coordinate with large precious metal iodine complex anion  $[MeI_4]^{2-}$  to form a stable chelate. Au, Pt and Pd in samples can effectively be separated from base metals in a wide acidity range, and the effect of  $NO_3^-$  on the adsorption of precious metals can be inhibited. Combined with a high-pressure closed dissolved ore method, the recovery rates of Au, Pt and Pd were more than 92%, and the detection limits were 0.047, 0.082 and 0.051 ng/g for Au, Pt and Pd, respectively. It is applied to the determination of Au, Pt and Pd in the primary reference materials for the geochemical composition analysis of platinum group elements, the relative error (RE) between the results and the identified values was -7.58%~10.9%, and the relative standard deviation (RSD) was less than 9.86%.

**Key words:** analytical chemistry; chelate forming resin; alizarin red-S; D296-R resin; Au; Pt; Pd

贵金属元素在地壳中含量较低, 常与 Cu、Ni、Zn、Mo、Pb 等贱金属元素伴生。由于贵金属元素具有较强的颗粒效应及延展性<sup>[1]</sup>, 为了使样品具有

代表性, 在分析测试时必须增大取样量以消除其影响。然而, 大量的贱金属离子也随同贵金属的溶解进入待测溶液中, 严重干扰电感耦合等离子体质谱

收稿日期: 2019-02-22

基金项目: 河南省财政地质科研项目(豫国土资发[2018]98号-10)

作者简介: 王琳, 女, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属分析。E-mail: wanglin0630@126.com

仪(ICP-MS)对贵金属元素测定<sup>[2-4]</sup>。通过富集微量贵金属元素, 将其与干扰元素分离, 不仅能消除共存离子的质谱干扰, 而且能有效降低 ICP-MS 测定的基体效应。因此, 贵金属吸附富集剂的研究成为贵金属分析的关注点。

报道应用最多的是在盐酸介质中, 贵金属离子与溶液中 Cl<sup>-</sup>生成配阴离子<sup>[1, 5-6]</sup>, 通过阴离子交换树脂与活性炭相结合的吸附方式<sup>[7-13]</sup>可以实现 Au、Pt、Pd 与大部分贱金属离子的分离; 或使贵金属元素与 HBr 形成溴络合物, 直接与阴离子交换树脂交换吸附<sup>[14]</sup>。还有一类是由于贵金属元素 d 轨道中的电子均未充满, 易与能够给出电子的官能团(含有硫、氮、氧等原子)结合形成螯合物<sup>[15]</sup>, 使贵金属元素被螯合树脂选择性吸附<sup>[16-24]</sup>, 从而达到与贱金属离子分离的目的。但阴离子交换树脂和螯合树脂均对介质要求较高, 尤其是大量 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的存在严重影响 Pd 的吸附, 而且通常需要与活性炭联合使用, 才能满足 Au、Pt、Pd 同时吸附并达到理想的效果。

螯合形成树脂是集螯合性、交换性以及水的湿润性于一体的新型树脂, 合成简便, 无需复杂的工艺流程, 是目前较为优良的吸附剂<sup>[25-27]</sup>。其吸附选择性较高, 吸附容量相对较大, 且能够在酸、碱介质中稳定存在。合成的该类树脂已应用于微量稀土、重金属离子及部分贵金属元素的分离富集。

本文以茜素红-S(1,2-二羟基蒽醌-3-磺酸钠)为螯合剂, 与大孔强碱性阴离子树脂 D296-R(简称 D296R 树脂)合成茜素红-S 螯合形成树脂。利用贵金属与碘化物形成大体积配阴离子, 与茜素红-S 螯合形成树脂形成稳定的螯合物, 实现 Au、Pt、Pd 的吸附富集并与贱金属分离。对吸附方式、吸附介质及样品后续处理酸度和 KI 用量等条件进行研究, 以满足 ICP-MS 测定的要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及设备

X-Series II 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司), 工作参数与此前研究<sup>[8, 28]</sup>所用条件相同。地质样品使用容积 200 mL 的聚四氟乙烯高压密闭溶样罐(滨海县正红塑料仪器厂 XJ 系列)在烘箱中溶解。吸附柱( $\phi$ 32 mm)容积为 40 mL。

### 1.2 样品和试剂

实验用样品为铂族元素地球化学成分分析标准物质, 编号 GBW07289、GBW07291、GBW07293

和 GBW07340。

茜素红-S 来自国药集团化学试剂有限公司, D296-R 型大孔强碱性阴离子交换树脂来自南开大学化工厂。所用试剂 HCl、HNO<sub>3</sub> 为优级纯; KI 为分析纯(配制成 0.6 g/L 的溶液); 实验用水为超纯水机制得的超纯水。

Au、Pt、Pd 标准溶液: 用光谱纯或纯度(质量分数)大于 99.99%的金属 Au、Pt、Pd 配制成 1.000 mg/mL 的标准储备液。将含有 Au、Pt、Pd 的标准储备溶液逐级稀释配制成  $\rho(\text{Au、Pt、Pd})=1.00 \mu\text{g/mL}$  的混合标准工作溶液, 介质为 3%(V/V)的 HNO<sub>3</sub>。分别移取不同体积  $\rho(\text{Au、Pt、Pd})=1.00 \mu\text{g/mL}$  的标准工作溶液于 100 mL 容量瓶中, 用 10%(V/V) HNO<sub>3</sub> 稀释至刻度、摇匀, 得到 Au、Pt、Pd 的质量浓度依次为 0.00、1.00、2.00、5.00、10.0、25.0、50.0、100.0 和 250.0 ng/mL 的系列标准工作溶液。

内标溶液:  $\rho(\text{Lu})=10 \text{ ng/mL}$ , 介质为 3%(V/V) HNO<sub>3</sub>, 测试时由微型三通在线加入。

质谱最佳调谐液为 2 ng/mL 的 Li、Co、In、U 标准溶液(国家标准物质研究中心)。

### 1.3 螯合形成树脂的合成

#### 1.3.1 树脂预处理

将 100 g D296R 树脂装入烧杯中, 用约 2 倍树脂体积的 10% NaCl 溶液浸泡 18~20 h, 弃去溶液, 用去离子水反复漂洗直至洗水不呈黄色为止。用约 2 倍树脂体积的 5% 盐酸浸泡 2~4 h, 弃去溶液, 用去离子水冲洗树脂至排出水为中性, 可除去铁、铝、钙、镁等无机杂质。用约 2 倍树脂体积的 2%~4% 的稀氢氧化钠溶液浸泡 2~4 h, 弃去溶液, 用去离子水冲洗树脂至排出水为中性, 可除去有机物和硅等无机杂质。经上述处理后, 树脂变成 OH 型(记为 D296R-OH)。经低温风干后, 将树脂粉碎后过 80 目筛, 备用。

#### 1.3.2 合成

称取 10 g 茜素红-S 粉末于 500 mL 烧杯中, 加入去离子水不断搅拌, 直至粉末完全溶解, 定容至 1000 mL 容量瓶中, 即得 10 g/L 的茜素红-S 溶液。

称取 50 g 预处理后的 D296R-OH 树脂于 250 mL 烧杯中, 用 4 mol/L 的 HCl 溶液浸泡 24 h 以上。树脂充分溶胀转型为 Cl 型(记为 D296R-Cl)后, 用去离子水洗至排出水为中性。向 D296R-Cl 树脂中加入 50 mL 10 g/L 茜素红-S 水溶液, 搅拌 10 min, 弃去上层清液; 继续加入 50 mL 10 g/L 茜素红-S 水溶液搅拌、弃去上清液。反复处理直至上层溶液不

再变清为止。弃去溶液,用去离子水洗至不再脱色,得到茜素红-S 螯合形成树脂。

#### 1.4 吸附装置的制作

1) 滤纸纸浆。称取 100 g 中速定量滤纸加热水搅拌揉碎,补加水至 10 L,即得 10 g/L 的纸浆,使用时稀释成 5 g/L。

2) 吸附柱。向吸附柱中加入 15 mL 5 g/L 定量滤纸纸浆并压紧。向 600 mL 5 g/L 纸浆中加入处理好的 30 mL 50 g/L 的螯合形成树脂悬浊液,搅匀后各取 30 mL 分别将其(分 2 次)加入 20 个吸附柱,用自制橡胶压锤压紧。再次加入 15 mL 5 g/L 定量滤纸纸浆后压紧,减压抽滤。上置布氏漏斗,得到吸附装置。

#### 1.5 样品处理及检测

1) 试样溶解。准确称取 10.0 g(精确至 0.01 g) 试样于瓷舟中,将瓷舟置于低温马弗炉中,升温到 650~700℃灼烧 2 h。取出冷却,将试样转入 200 mL 聚四氟乙烯高压密闭溶样罐中,加水润湿,加入 30 mL HCl、5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、2 g KClO<sub>3</sub>,或 30 mL 新配制王水<sup>[28]</sup>,混匀,将聚四氟乙烯溶样罐用高压密闭外罐压紧,置于 100℃烘箱中保温 1 h,再升温至 160℃消解 5 h。取出高压密闭溶样罐冷却至室温备用。

2) 柱吸附。向聚四氟乙烯溶样罐加入 3 mL 0.6 g/L KI 溶液搅拌,充分反应后加入约 150 mL 热水,搅匀。将溶样罐中试液及酸不溶物倒入制作好的吸附柱上的布氏漏斗中,滤速控制为 10~15 mL/min,减压抽滤。抽干后,用 5%(V/V)王水洗液洗涤聚四氟乙烯溶样罐及布氏漏斗各 3 次,取下布氏漏斗。用热的 20 g/L NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 溶液及热的 5%(V/V)HCl 分别洗涤吸附柱 3 次,每次 10 mL,再用热水洗涤吸附柱,每次 10 mL,洗涤 2 次,抽干。

3) 灰化-试液测定。取出吸附柱内纸饼,将其放入 15 mL 瓷坩埚中,置于低温马弗炉内,升温到 650℃至灰化完全。取出瓷坩埚,冷却后滴加 2 滴水润湿,再加入 5 mL 新制王水置于电热板上加热溶解,移入 10 mL 比色管中,用水稀释至刻度,摇匀。用 ICP-MS 测定<sup>[8]</sup>,随同试样做空白试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 D296R 树脂改性前吸附平衡试验

#### 2.1.1 静态吸附

分取 1 mL  $\rho(\text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd})=1.00 \mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准溶液至 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 10%(V/V)

盐酸溶液。分别加入不同量的 D296R-Cl 树脂,充分混合后,放置于振荡器上回旋振荡 6 h,取下用慢速定量滤纸过滤,将滤纸包裹树脂放于 15 mL 瓷坩埚中,置于马弗炉由低温升至 650℃灰化 2 h,冷却后,用 5 mL 新配制的王水在 160℃恒温电热板上加热溶解,待溶解完全且无气泡产生,取下冷却,去离子水转移至 10 mL 比色管中,定容至刻度,摇匀,用 ICP-MS 测定,计算 Au、Pt、Pd 的回收率,结果列于表 1。

表 1 D296R-Cl 树脂改性前吸附回收率

Tab.1 Adsorption recoveries before D296R-Cl resin modification

吸附方式	树脂用量	回收率/%		
		Au	Pt	Pd
静态吸附	0.2 g	82.47	49.67	51.24
	0.3 g	82.97	52.04	59.09
	0.5 g	81.46	57.32	56.45
动态吸附	0.075 g	89.85	53.26	60.15

#### 2.1.2 动态吸附

分取 1 mL  $\rho(\text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd})=1.00 \mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准溶液至 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 10%(V/V) 盐酸溶液,按 1.4 制备吸附柱的方法,使用与静态吸附相同的 D296R-Cl 树脂制备吸附柱,并将溶液倒入其中,减压抽滤。取出滤饼放于 15 mL 瓷坩埚中,与静态吸附方式相同进行处理和测定,回收率结果同样列于表 1。

对比表 1 中的数据,改性前的 D296R-Cl 树脂对 Au 的吸附回收率基本可以达到 80%以上,而对 Pt、Pd 的吸附率仅为 50%~60%,为改善吸附效果,需对树脂进行改性。从表 1 明显可见,动态吸附仅用较少的树脂即能达到或优于静态吸附的效果;因此,后续实验选择动态吸附方法。

### 2.2 树脂螯合前后的吸附效率

取不同量的 D296R-Cl 树脂按 1.4 的方法制作吸附柱,与加入不同量的茜素红-S 螯合形成树脂吸附柱进行吸附回收率对比实验。分取 1 mL  $\rho(\text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd})=1.00 \mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准溶液至 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 10%(V/V) 盐酸溶液。将溶液分别倒入两种吸附柱中,按 1.5 进行吸附、灰化和测定,计算回收率,结果列于表 2。

表2 树脂螯合前后的回收率

Tab.2 Recoveries before and after synthesis of alizarin red-S chelate resin

树脂用量/g	D296R-Cl 树脂			茜素红-S 螯合形成树脂		
	Au 回收率/%	Pt 回收率/%	Pd 回收率/%	Au 回收率/%	Pt 回收率/%	Pd 回收率/%
0.05	82.47	49.67	51.24	90.14	78.01	86.29
0.075	85.97	57.29	59.09	91.08	80.77	90.58
0.10	86.46	52.04	56.45	91.72	81.55	91.17

从表2数据可知, 改性前的 D296R-Cl 树脂对 Au 的吸附回收率基本可以达到 80% 以上, 对 Pt、Pd 的吸附率却仅为 50%~60%; 而树脂与茜素红-S 螯合后, 对 Au、Pt、Pd 的吸附率明显提高, 对 Pt、Pd 的吸附率可达到 80% 以上。从表2还可以看出, 茜素红-S 螯合形成树脂用量对 Au、Pt、Pd 的吸附率没有太大影响。从分析成本及灰化时间考虑, 选择每个吸附柱的茜素红-S 螯合形成树脂用量为 0.075 g。

### 2.3 KI 用量对吸附效率的影响

在 HCl 介质中, 贵金属离子以氯配阴离子形式存在, 树脂与此类贵金属配阴离子交换配位<sup>[15]</sup>。试验发现, 加入 KI 溶液, 氯配阴离子转变为体积较大的碘配阴离子, 更有利于交换配位反应的进行。

因此, 按 1.5 柱吸附的操作, 分别在 100 mL 含 1000 ng 的 Au、Pt、Pd 混合标准溶液加入不同量的 KI 溶液。用茜素红-S 螯合形成树脂吸附柱进行吸附, 考察 KI 用量对吸附回收率的影响, 结果列于表3。

表3 KI(0.6 g/L)用量对吸附回收率的影响

Tab.3 Effect of KI (0.6 g / L) dosage on adsorption recovery /%

KI 加入量	Pt 回收率	Pd 回收率	Au 回收率
0 mL	78.98	88.18	89.55
1 mL	89.97	93.87	95.64
3 mL	102.1	98.06	97.93
5 mL	96.15	103.1	98.96

由表3可见, 加入 KI 溶液后, Au、Pt、Pd 的吸附回收率有了明显的提高。当 KI 溶液的加入量为 3 mL 时, 螯合形成树脂对 Au、Pt、Pd 的吸附率接近 100%。因此, 选用 KI 溶液加入量为 3 mL。

### 2.4 吸附介质及酸度的选择性试验

取 1 mL  $\rho(\text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd})=1.00 \mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准溶液若干份至 250 mL 锥形瓶, 分别配制为 5%、10%、20%、30%、40%(V/V) 的盐酸和王水介质, 按动态吸附试验, 考察研制的茜素红-S 螯合形成树脂对 Au、Pt、Pd 吸附效果, 结果如图1所示。

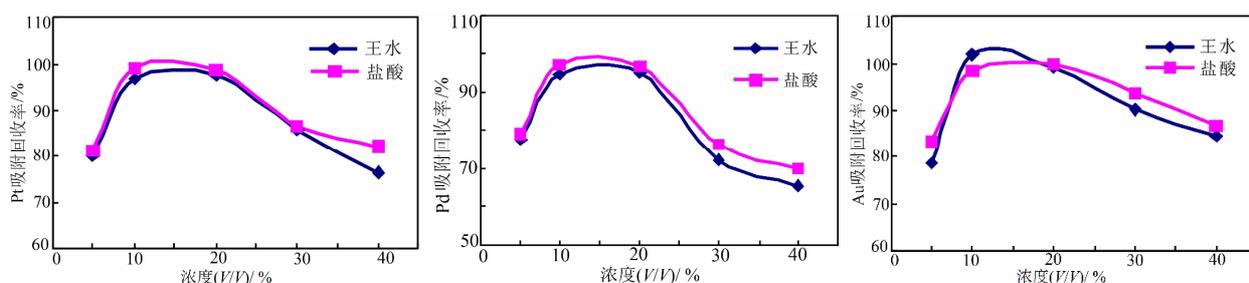


图1 螯合形成树脂在不同酸浓度下对 Pt、Pd 和 Au 的吸附回收率

Fig.1 Recoveries of Pt, Pd and Au adsorbed by red-S chelate forming resin varying with acidity

由图1可知, 茜素红-S 螯合形成树脂对 Au、Pt、Pd 的吸附基本不受介质的影响。当盐酸或王水的浓度为 10%~20% 时, 螯合形成树脂对 Au、Pt、Pd 的吸附率基本达到最大, 但随酸度的增大, 吸附率明显降低。因此, 在实际样品分析中通常选择 10% 的盐酸或王水作为吸附介质。

### 2.5 贱金属离子的干扰

贵金属矿物中 Au、Pt、Pd 等贵金属通常与贱金属 Cu、Ni、Zn、Mo、Pb 等元素伴生, 采用

HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-KClO<sub>3</sub> 或王水高压密闭溶解样品时, 大量 Cu、Ni、Zn、Mo、Pb 等贱金属也被溶解, 在 ICP-MS 测定时, 严重干扰贵金属元素的测定。由于贵金属元素同属过渡元素, 具有 d 轨道未被充满的电子层结构, 其原子轨道与配位体(如 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>等)的原子轨道通过杂化或掺和作用而形成分子轨道, 从而生成稳定的络阴离子。此络阴离子易与能够给出电子的官能团(含有硫、氮、氧等原子)结合形成螯合物, 使贵金属元素被螯合形成树脂选择性吸附。

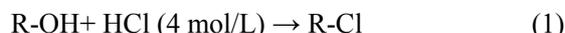
而此时贱金属一般以阳离子形式存在,从而达到与贱金属离子分离的目的。

向贵金属标准溶液中加入 100 倍量的 Cu、Ni、Zn、Mo、Pb 贱金属离子,经茜素红-S 螯合形成树脂分离富集,用 ICP-MS 分别测定滤液和树脂中的贵金属和 Cu、Ni、Zn、Mo、Pb 含量。测定结果显示,滤液中存在大量 Cu、Ni、Zn、Mo、Pb,但未检出贵金属元素;螯合形成树脂吸附了几乎全部贵

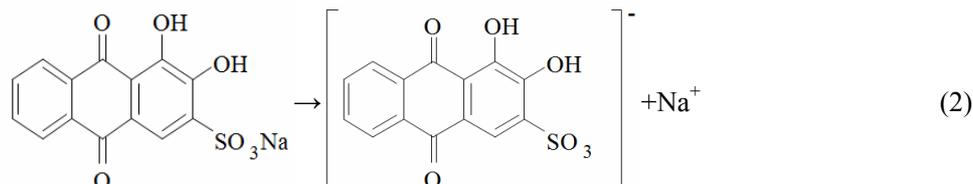
金属及微量 Cu、Ni、Zn、Mo、Pb,但这些贱金属元素对 ICP-MS 测定贵金属没有明显的干扰。

## 2.6 茜素红-S 螯合形成树脂的合成及吸附机理

预处理后的 D296R 树脂浸泡于 4 mol/L 盐酸介质中,树脂上的-OH 与-Cl 完全交换:

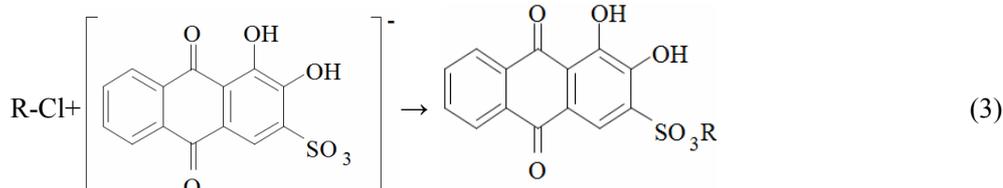


螯合剂茜素红-S 溶液在水中离解出  $\text{Na}^+$  后,以一个较大体积的阴子存在:



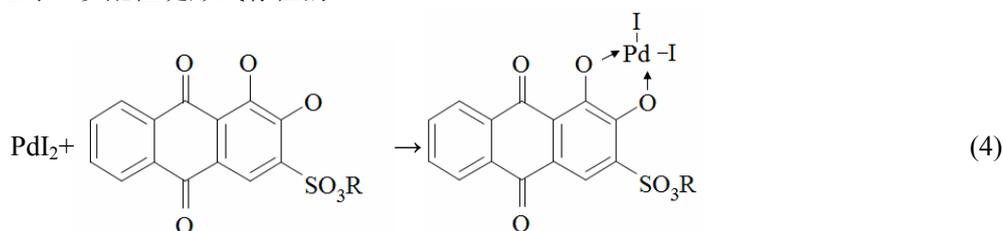
此阴离子与 D296R-Cl 型树脂相遇发生离子交换,取代了 R-Cl 型树脂上的氯(-Cl),茜素红-S 被

稳定地吸附在 D296R 树脂上,即合成了茜素红-S 螯合形成树脂:



在盐酸介质中,茜素红-S 螯合形成树脂中的-OH 离解出  $\text{H}^+$ ,变成-O-官能团。加入 KI 溶液后,贵金属元素的碘络阴离子与茜素红-S 螯合形成树脂相遇,以 Pd 为例,此时,以配位键形式存在的

电中性  $\text{PdI}_2$  配体与茜素红-S 螯合形成树脂中-O-螯合形成稳定的 Pd-O 配位键,而形成新的螯合物。推断其作用机理为<sup>[15,29]</sup>:



## 2.7 方法的线性方程和检出限

在 ICP-MS 最佳的仪器条件下测定贵金属元素 Au、Pt 和 Pd 混合标准工作溶液,所测元素在给定范围内标准曲线的线性关系较好,其线性方程(其中

$y$  表示待测元素的质量浓度, $x$  表示其对应的信号强度)和相关系数见表 4。按照样品分析方法对全流程空白溶液连续 12 次测定,以测定结果的 3 倍标准偏差为方法的检出限,所得结果同列于表 4。

表 4 线性范围、线性方程、相关系数和检出限

Tab.4 Linear range, linear equations, correlation coefficients and detection limits

元素	标准系列	线性方程	相关系数( $r$ )	检出限( $L_D$ )/(ng/g)
Au	0, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50	$y=1.0009 x-0.0286$	0.9999	0.047
	0, 25, 50, 100, 200, 400, 600	$y=0.9563 x-0.7895$	0.9999	
Pt	0, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50	$y=1.0016 x-0.0551$	1.0000	0.082
	0, 25, 50, 100, 200, 400, 600	$y=1.0735 x-0.4589$	0.9998	
Pd	0, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50	$y=0.9921 x+0.1794$	0.9998	0.051
	0, 25, 50, 100, 200, 400, 600	$y=0.9993 x+0.2139$	0.9997	

### 3 实际样品分析

称取铂族元素地球化学成分分析标准物质 GBW07289、GBW07291、GBW07293、GBW07340

若干份, 按样品处理及检测方法, 分别采用王水、盐酸-氯酸钾-过氧化氢 2 种高压密闭溶解方式分解样品, 平行测定 6 次, 考察茜素红-S 螯合形成树脂吸附-ICP-MS 测定结果, 如表 5 所列。

表 5 螯合形成树脂吸附测定地质样品中 Au、Pt、Pd 结果( $n=6$ )

Tab.5 Chelating formation resin absorption determination Au, Pt, Pd results in geological samples ( $n=6$ )

标准物质编号		GBW07289			GBW07291			GBW07293			GBW07340		
元素		Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd
推荐值/(ng/g)		10	1.6	2.3	4.3	58	60	45	440	570	2.3	0.66	0.66
王水- 高压密闭	测定值/(ng/g)	9.67	1.51	2.45	4.52	56.2	55.7	49.9	459	554	2.22	0.71	0.61
	RSD/%	6.39	5.65	4.54	8.48	3.34	5.96	3.57	4.78	2.64	9.86	6.68	7.21
	RE/%	-3.30	-5.62	6.52	5.12	-3.10	-7.17	10.9	4.32	-2.81	-3.48	7.58	-7.58
HCl+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + KClO <sub>3</sub> -高压密闭	测定值/(ng/g)	9.38	1.58	2.44	4.03	60.2	61.7	47.8	432	581	2.32	0.62	0.64
	RSD/%	5.96	3.28	4.97	9.82	5.81	4.32	5.32	3.97	4.15	9.52	8.11	6.34
	RE/%	-6.20	-1.25	6.09	-6.28	3.79	2.83	6.22	-1.82	1.93	0.87	-6.06	-3.03

由表 5 可知, 采用 2 种溶样方式, 研制的茜素红-S 螯合形成树脂均能很好的完成 Au、Pt、Pd 的分离富集, 标准物质测定结果与认定值的相对误差 (RE)为-7.58%~10.9%, 相对标准偏差(RSD)均小于 9.86%。

### 4 结语

1) 大孔强碱性阴离子树脂(D296R)可以吸附溶液中的 Au、Pt、Pd, 但对 Pt、Pd 的吸附效率不高(50%~60%), 动态吸附的效果优于静态吸附。

2) 用茜素红-S 将 D296R 树脂进行改性, 获得的茜素红-S 螯合形成树脂可明显提高 Au、Pt、Pd 的回收率, 将贵金属溶液用 KI 处理, 将贵金属转变为碘离子配位的阴离子, Au、Pt、Pd 柱吸附后 ICP-MS 测定回收率接近 100%。

3) 溶样方式、吸附介质, 对茜素红-S 螯合形成树脂富集 Au、Pt、Pd 无明显影响。最佳条件为 10%(V/V)的盐酸或王水介质。同时, 经茜素红-S 螯合形成树脂柱交换吸附后, 样品中的贱金属元素被分离, 对测定无影响。

4) 地质样品经密闭消解后, 用茜素红-S 螯合形成树脂柱交换吸附, 将吸附剂灰化-溶解后, 用 ICP-MS 测定, 结果与认定值的相对误差为 -7.58%~10.9%, 相对标准偏差小于 9.86%。方法可满足大批化探样品分析的需求。

### 参考文献:

- [1] 董守安. 现代贵金属分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 41-51.  
DONG S A. Modern analysis of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 41-51.
- [2] 赵正, 漆亮, 黄智龙, 等. 地质样品中铂族元素的分析测定方法[J]. 地学前缘, 2009, 16(1): 181-193.  
ZHAO Z, QI L, HUANG Z L, et al. The analytical methods for determination of platinum group elements in geological samples[J]. Earth science frontiers, 2009, 16(1): 181-193.
- [3] 刘彬, 杨丙雨, 冯玉怀, 等. ICP-MS 法在测定痕量贵金属中的应用[J]. 贵金属, 2009, 30(4): 63-72.  
LIU B, YANG B Y, FENG Y H, et al. Application of determination of trace precious metals by ICP-MS[J]. Precious metals, 2009, 30(4): 63-72.
- [4] 袁倬斌, 吕元琦, 张裕平, 等. 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): 24-30.  
YUAN Z B, LU Y Q, ZHANG Y P, et al. The application of inductively coupled plasma mass spectrometry in analysis of platinum group elements[J]. Metallurgical analysis, 2003, 23(2): 24-30.
- [5] GAITA R, AL-BAZI S J. An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium

- from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters[J]. *Talanta*, 1995, 42(2): 249-255.
- [6] YI Y V, MASUDA A. 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*, 1996, 68(8): 1444-1450.
- [7] 李展强, 张汉萍, 张学华, 等. 阴离子树脂-活性炭分离富集等离子体发射光谱法测定富钴锰结壳中的痕量金银铂钯[J]. *岩矿测试*, 2005, 24(2): 141-144.  
LI Z Q, ZHANG H P, ZHANG X H, et al. Determination of Au, Ag, Pt and Pd in Co-rich Mn-crust samples by ICP-AES after preconcentration using anion-exchange resin and activated carbon [J]. *Rock and mineral analysis*, 2005, 24(2): 141-144.
- [8] 刘军, 闫红岭, 连文莉, 等. 封闭溶矿-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中金银铂钯[J]. *冶金分析*, 2016, 36(7): 25-33.  
LIU J, YAN H L, LIAN W L, et al. Determination of gold, silver, platinum and palladium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with sealed dissolution[J]. *Metallurgical analysis*, 2016, 36(7): 25-33.
- [9] 李丹, 王得, 李彪. 717 阴离子交换树脂富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量金铂钯 [J]. *冶金分析*, 2011, 31(4): 14-19.  
LI D, WANG D, LI B. Determination of gold, platinum and palladium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after concentration with 717 anion exchange resin [J]. *Metallurgical analysis*, 2011, 31(4): 14-19.
- [10] 孙红林, 王琳, 陈浩凤, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地质样品中铂钯金[J]. *冶金分析*, 2015, 35(11): 8-15.  
SUN H L, WANG L, CHEN H F, et al. Determination of platinum, palladium and gold in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical analysis*, 2015, 35(11): 8-15.
- [11] 郑浩, 李红, 曾扬, 等. 阴离子交换树脂-活性炭动态吸附无火焰原子吸收法测定矿石中的微量金铂钯[J]. *岩矿测试*, 2005, 24(4): 299-302.  
ZHENG H, LI H, ZENG Y, et al. Determination of gold platinum, palladium in ores by graphite furnace AAS after pre-concentration with anion exchange resin and activated charcoal[J]. *Rock and mineral analysis*, 2005, 24(4): 299-302.
- [12] ELY J C, NEAL C R, O'NEILL JR J A, et al. Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (USN-ICP-MS) [J]. *Chemical geology*, 1999, 157(3/4): 219-234.
- [13] REHKÄMPER M, HALLIDAY A N. Development and application of new ion exchange techniques for the separation of the platinum group and other siderophile elements from geological samples[J]. *Talanta*, 1997, 44(4): 663-672.
- [14] MAKISHIMA A, NAKANISHI M, NAKAMURA E. A group separation method for ruthenium, palladium, rhenium, osmium, iridium, and platinum using their bromo complexes and an anion exchange resin[J]. *Analytical chemistry*, 2001, 73(21): 5240-5246.
- [15] 余建民. 贵金属萃取化学[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2010.  
YU J M. Solvent extraction chemistry of precious metals [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [16] 王琳, 唐志中, 来新泽, 等. 混合吸附剂分离富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铂、钯、金[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(3): 420-426.  
WANG L, TANG Z Z, LAI X Z, et al. Determination of platinum, palladium and gold in geological samples by bomb-inductively coupled plasma-mass spectroscopy after separation and preconcentration with composite adsorbent[J]. *Rock and mineral analysis*, 2013, 32(3): 420-426.
- [17] 吴建政, 王琳, 唐志中, 等. 螯合树脂分离富集-电感耦合等离子体质谱法测定矿石中铂、钯[J]. *黄金*, 2012, 33(8): 53-55.  
WU J Z, WANG L, TANG Z Z, et al. Determination of platinum and palladium in ore samples by inductively coupled plasma-mass spectroscopy combined with the chelating resin separation and preconcentration [J]. *Gold*, 2012, 33(8): 53-55.
- [18] 李玲颖, 阎永平, 陈克, 等. 用新型胍基 SG 螯合树脂作为 Au、Pt、Pd 组试剂及 ICP-AES 同时测定的研究[J]. *离子交换与吸附*, 1989, 5(6): 426-430.  
LI L Y, YAN Y P, CHEN K, et al. New guanidine chelating resin used as the group reagent for Au, Pt, Pd and their simultaneous determination by ICP-AES[J].

- Ion exchange and adsorption, 1989, 5(6): 426-430.
- [19] 杨丽飞, 李异, 苏明跃. D290 树脂-活性炭吸附电感耦合等离子体发射光谱法测定铬铁矿中金铂钯[J]. 冶金分析, 2010, 30(6): 12-15.
- YANG L F, LI Y, SU M Y. Determination of gold, platinum and palladium in chromium concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after separation and enrichment with D290 resin and active carbon[J]. Metallurgical analysis, 2010, 30(6): 12-15.
- [20] 李飞, 鲍长利, 张建会. 贵金属吸附预富集的新进展[J]. 冶金分析, 2008, 28(10): 43-48.
- LI F, BAO C L, ZHANG J H. New advance in adsorption preconcentration for the determination of precious metals[J]. Metallurgical analysis, 2008, 28(10): 43-48.
- [21] DUBENSKIY A S, SEREGIN I F, BLINNIKOVA Z K, et al. Investigation of the new sorption preconcentration systems for determination of noble metals in rocks by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Talanta, 2016, 153: 240-246.
- [22] MUZIKAR M, FONTAS C, HIDALGO M, et al. A preconcentration system using polyamine Metalfix-Chelamine resin for the on-line determination of palladium(II) and platinum(IV) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Talanta, 2006, 70(5): 1081-1086.
- [23] WU Y W, JIANG Z C, HU B, et al. Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of gold, palladium, and platinum using chelating resin YPA4 as both extractant and chemical modifier[J]. Talanta, 2004, 63(3): 585-592.
- [24] DI P, DAVEY D E. On-line preconcentration and separation of palladium, platinum and iridium using  $\alpha$ -amino pyridine resin with flame atomic absorption spectrometry[J]. Talanta, 1995, 42(5): 685-692.
- [25] 华丽, 闫庆秀. PAN-S 螯合树脂的制备[J]. 化学工程, 2009, 6(1): 47-49.
- HUA L, YAN Q X. Preparing for chelate forming resin with PAN-S [J]. Chemical engineering, 2009, 6(1): 47-49.
- [26] 张凯, 孙其志, 李增文, 等. 金橙 G 螯合形成树脂分离富集地质样品中的微量贵金属[J]. 分析化学, 1997, 25(6): 659-662.
- ZHANG K, SUN Q Z, LI Z W, et al. Separation and preconcentration of trace precious metals in geological samples with gold orange G chelate-forming resin[J]. Chinese journal of analytical chemistry, 1997, 25(6): 659-662.
- [27] 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、钯及其测定[J]. 分析化学, 1997, 25(4): 404-407.
- ZHANG K, BAO C L, LI Z W, et al. Separation and preconcentration of trace gold platinum palladium in geological samples with dithizone chelate forming resin and its determination[J]. Chinese journal of analytical chemistry, 1997, 25(4): 404-407.
- [28] 张金矿, 于亚辉, 陈浩凤, 等. 密闭消解-ICP-MS 法测定地质样品中的痕量铑和铱[J]. 贵金属, 2017, 38(4): 56-60.
- ZHANG J K, YU Y H, CHEN H F, et al. Sealed digestion -ICP-MS determination of trace Rh and Ir in geological samples[J]. Precious metals, 2017, 38(4): 56-60.
- [29] 闫庆秀. PAN-S 螯合形成树脂分离富集极谱连测地质样品中贵金属 Ru, Au, Pd, Pt, Ir, Rh 的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006.
- YAN Q X. Successive determination on of Ru, Au, Pd, Pt, Ir, Rh in geographic samples by oscillolography catalytic wave after separation and enrichment by PAN-S chelating forming resin[D]. Changchun: Jilin University, 2006.