

微波消解-双浊点萃取 ICP-MS 测定地球化学样品中的痕量铂钯钌铑

沈宇^{1,2}, 张尼^{1,2}, 高小红¹, 李展¹, 李日升¹

(1. 西安西北有色地质研究院有限公司, 陕西 西安 710054;

2. 西北大学分析科学研究所, 陕西省电分析化学重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要: 传统浊点萃取技术是将待测元素富集在黏稠的表面活性剂相中, 溶液的黏度会对等离子体检测信号产生影响, 通常使用甲醇作为稀释剂降低有机相黏度, 有机成分也对等离子体的稳定性产生影响, 同时有机物在进样管路中的吸附还会提高待测元素的记忆效应, 因而限制了 ICP-MS 在浊点萃取中的应用。本文建立了双浊点萃取技术 ICP-MS 测定地球化学样品中铂钯钌铑的分析方法。样品用微波消解处理后, 以 DDTP 为螯合剂, Triton X-114 为表面活性剂, 对消解溶液第一次浊点萃取, 再在有机相中加入硝酸, 通过加热完成第二次浊点萃取, 使铂钯钌铑由有机相进入水相, 铂钯钌铑的富集因子分别为 45、33、18 和 35, 高于单次浊点萃取的富集因子, ICP-MS 检出限分别为 0.05、0.02、0.10 和 0.03 $\mu\text{g/L}$ 。本方法通过两次浊点萃取过程实现了基体复杂的地球化学样品中痕量铂族元素的同时富集, 提高了 ICP-MS 的稳定性。

关键词: 地球化学样品; 铂族元素; 双浊点萃取; 有机相; 水相; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O657.63; O614.82

文献标识码: B

地球化学样品中的铂族元素是地质调查必要的指标元素之一, 由于样品基体的复杂性以及铂族元素本身极低的丰度, 因此需要一定的预富集才能进行测定。地球化学样品中铂族元素最常用的分析方法为火试金法^[1-2]和离子交换与吸附法^[3-4]。火试金法耗时且后续共沉淀的 Cu、Ni 会严重干扰低含量铂族元素的电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定结果^[5], 离子交换与吸附法由于个别元素回收率低以及成本高无法用于工业化生产。不仅如此, 由于它们都需要使用大量的强酸和有毒试剂, 耗时耗能, 因而不符合绿色化学的要求。

浊点萃取法 (CPE) 是一种溶剂萃取法, 它通过非离子表面活性剂的浊点现象, 在特定条件下引发相分离, 使待测组分被萃取到其中一相中实现浓缩分离^[6-9]。浊点萃取具有环保高效、省时省力的特点, 因此近年来备受关注^[10-13], 其中报道较多的是应用于萃取环境及生物样品中的铂、钯等铂族元素^[14-18]。例如, 张欣等^[18]应用浊点萃取 ICP-MS 法测定了环境样品中的痕量铂钯, 铂和钯的检出限

分别为 0.22 ng/g、0.17 ng/g, 该方法对铂钯的萃取率在 95% 以上。虽然浊点萃取铂族元素的效率很高, 但是浊点萃取是将待测元素富集在表面活性剂相中, 含有许多有机成分, 会对等离子体的稳定性产生影响, 严重时还会熄灭等离子体; 由于黏度会影响检测信号, 还需要加入对人体有害的甲醇等有机试剂作为稀释剂。同时, 有机物还容易附着在进样管路上, 使得待测元素的记忆效应大大提高, 因此限制了电感耦合等离子体发射光谱/质谱法 (ICP-OES/MS) 在浊点萃取中的应用。双浊点萃取技术 (dCPE) 是在浊点萃取基础上提出的一种适用于原子光谱分析的前处理技术^[19-21], 其基本过程是将第一次萃取得到的有机相, 通过加入反萃取试剂, 在恒温离心之后, 完成第二次浊点萃取, 待测分析物由表面活性剂富集相转移到水相, 再进行测定。针对含量范围比较宽、基体比较复杂的地球化学样品, 需要优化双浊点萃取的条件以满足铂钯钌铑的同时萃取, 保证浊点萃取和反萃取的效率, 提高 ICP-MS 测定的稳定性和检出限是需要解决的主要问题。

收稿日期: 2015-11-26; 修回日期: 2016-04-28; 接受日期: 2016-05-20

基金项目: 陕西省科技计划项目 (2015KJXX-81)

作者简介: 沈宇, 硕士, 工程师, 从事无机元素分析和方法研究工作。E-mail: shenyusherry@163.com。

本文利用微波消解对地球化学样品进行湿法消解,采用双浊点萃取技术,利用 DDTP 和 Triton X - 114 分别作为螯合剂和表面活性剂,完成对消解溶液的第一次浊点萃取。再在有机相中加入硝酸,通过加热完成第二次浊点萃取(反萃取),待测的铂钌钨铑四个元素又由有机相进入水相,样品的最终介质是水溶液,最后通过 ICP - MS 实现了同时测定。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

7700x 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司);Ethos touch control 640 型微波消解仪(意大利 Milestone 公司)。

MOS 级硝酸(北京化学试剂研究所);优级纯氢氟酸、盐酸(德国 Merck 公司);Triton X - 114(成都格雷西亚化学技术有限公司);Ammonium O, O - diethyldithiophosphate (DDTP, 也称阿法埃莎,天津化学有限公司);去离子水(电阻率 18.2M(Ω·cm))。

铂族元素地球化学分析标准物质 GBW07291(辉石橄榄岩)和 GBW07293(铂钨贫矿石)

1.2 样品前处理

称取 1 g 样品于聚四氟乙烯微波消解内胆中,加入 2 mL 硝酸以及 6 mL 盐酸,按照预先设定的程序进行微波消解。待温度降到 80℃ 以下后,取出内胆,用去离子水定容至 100 mL。

1.3 双浊点萃取过程

用移液管准确移取特定的标准溶液系列(实际样品测定时用移液管准确移取样品溶液 25.00 mL)于离心管中,先加入一定体积的螯合试剂 DDTP 溶液,再加入一定量的非离子表面活性剂 Triton X - 114 溶液,加入盐酸调节酸度。上述溶液置于水浴中,在 40℃ 保温 10 min,发生相分离的溶液在 3500 r/min 转速下离心 10 min,再用冰浴(0℃)冷却,疏水相由于黏度较大、流动性差,可以直接倾倒在掉上层水相。接着进行第二次浊点萃取(反萃取)过程:先加入 2 mol/L 硝酸 2 mL,重复上述浊点萃取过程,不同的是这次保留上层水相,备用 ICP - MS 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 双浊点萃取条件优化

2.1.1 pH 值的影响

由于不同的 pH 值下金属螯合物的稳定性不同,为了达到最佳的浊点萃取效率,需要对溶液的

pH 值进行优化。本实验考察了溶液酸度对双浊点萃取后待测元素 ICP - MS 计数强度的影响,结果表明酸度越大,计数强度越强。当 pH = 1 时,各金属离子的计数强度达到最大,这说明在此 pH 值下较适宜各金属离子与 DDTP 螯合。

2.1.2 反萃取试剂

双浊点萃取是通过加入强酸等破坏螯合物的反萃取试剂,使得第一次浊点萃取富集的金属元素,由有机相被反萃取至水相^[22]。本实验考察了硝酸浓度对反萃取效率的影响,在之前浊点萃取的疏水相中加入 2 mL 浓度分别为 0.5、1.0、2.0、3.0 和 4.0 mol/L 的硝酸,试验不同浓度的硝酸对铂钨钨铑反萃取的影响,结果见图 1。实验结果表明,当用浓度大于 3 mol/L 的硝酸作为反萃取试剂时,最后第一次萃取(反萃取)时两相分层困难或者不分层。实验选取 2 mol/L 的硝酸作为反萃取试剂。

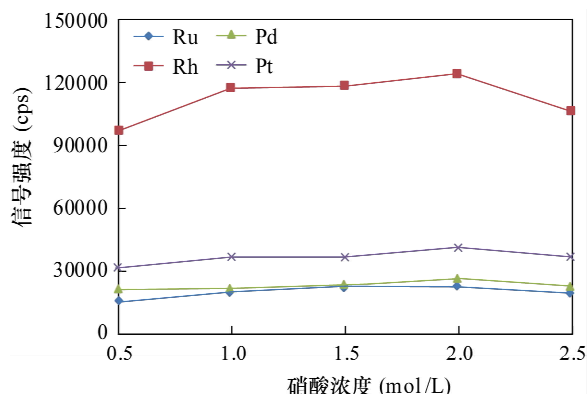


图 1 不同浓度的硝酸对各金属离子萃取的影响

Fig. 1 Effect of HNO₃ concentration on the extraction of metal ions

2.1.3 DDTP 和 Triton X - 114 浓度的优化

实验考察了萃取体系中 DDTP 的浓度对各元素计数强度的影响。当 DDTP 浓度在 0.6 ~ 1.3 mol/L 范围内,计数强度比较稳定。当 DDTP 浓度为 1.0 mol/L 时,计数强度最大。当 DDTP 溶液的浓度继续增加,计数强度有所降低。这可能是因为 DDTP 不溶于水,且高浓度的螯合试剂会造成待测元素与之形成高配位络合物,导致其不能被浊点萃取所富集,因而会对结果产生一定的影响。因此,体系中 DDTP 的浓度以 1.0 mol/L 为最佳实验条件。

为了提高富集的效率,一方面需要足够量的表面活性剂以确保萃取完全,另一方面,表面活性剂的量又会最终决定疏水相的体积^[22,23]。本实验

考察了 Triton X-114 浓度对萃取效率的影响,结果表明计数强度首先随着表面活性剂的增加而增加并逐渐趋于稳定,当浓度达到 0.05% 时达到最大值,并出现平台。另外,螯合物刚开始并不能被完全萃取,随着 Triton X-114 浓度的增加,萃取越完全,因此计数强度也随之增加。然而,进一步增加表面活性剂的量,会导致离心后所得的表面活性剂富集相的体积也在不断增加,使单位体积内待测离子浓度下降。同时,流动性增强,易于与水相一起倒出。因此,选择 0.05% 的 Triton X-114 作为最优实验条件。

2.1.4 平衡温度和时间

温度对浊点萃取的影响至关重要。一方面,相分离的过程是胶体聚合的过程,低温时相互排斥的胶体,随着温度的升高,逐渐相互吸引。当升高到一定温度时,非离子表面活性剂外层脱水;另一方面,水的导电常数也会随温度升高而下降,从而使得疏水基团更难溶,而且温度也会影响待测离子与螯合剂的反应^[22,23]。实验中通过对 20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃ 的平衡温度进行考察,发现在 40℃ 左右温度下萃取效率最高。在实际分析中,为了方便操作,略高于 40℃ 也不会影响萃取效果。

为了使相分离更加容易且富集效果最好,还考察了最佳平衡时间对计数强度的影响。分别选取 2、5、10、15、20、25、30 min 进行平衡时间实验,结果表明待测元素计数强度在开始阶段随着平衡时间的增加而增加,当平衡时间大于 10 min 时则达到平台,因此实验选择平衡时间为 10 min。

2.1.5 离心时间

离心可以加速水相与疏水相的相分离过程。首先,离心时间要足够保证相分离完全;其次,随着时间的增加,溶液温度会降低,会导致达不到浊点温度而使溶液中疏水相逐渐溶解,因而会导致萃取不完全。实验中分别选取 2、5、10、15、20、25、30 min 作平衡时间实验,发现当平衡时间大于 10 min 时,萃取完全,因此选择 10 min 作为离心时间。

2.1.6 共存离子的干扰情况

实际样品的基体比较复杂,如 K、Na、Ca、Mg、Fe、Sr 等元素含量较高,可能会对螯合试剂进行竞争^[16],或者对胶体性质产生影响,从而影响 Pt、Pd、Rh、Ru 的有效萃取,因此考察了本方法对于这些元素的耐受程度。通过考察常见阳离子对于待测元素

回收率的影响发现, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等在地球样品中常见且含量较高的元素对于 Pt、Pd、Rh、Ru 的回收率影响不大(当 K^+ 、 Na^+ 浓度 ≤ 10 mg/L, Ca^{2+} 、 $Mg^{2+} \leq 5$ mg/L 时, Pt、Pd、Rh、Ru 的回收率在 95.3% ~ 106.8% 之间)。值得注意的是, Fe^{3+} 容易与 DDTP 发生反应生成沉淀,导致浊点萃取效率明显下降。因此,在实际操作中可向溶液中加入一定浓度的抗坏血酸溶液以改善这一情况。

2.2 方法评价

2.2.1 方法富集因子、线性范围及检出限

在选定的上述最佳实验条件下,分别取浓度为 0.0005 ~ 0.3 $\mu\text{g/mL}$ 的铂、钯、钌、铑标准溶液,拟合工作曲线,铂、钯、钌、铑的线性方程相关系数 (R^2) 分别为 0.9990、0.9989、0.9990、0.9993。由 25 mL 一定浓度的铂、钯、钌、铑标准溶液经富集后测定的计数强度与同一浓度钌、铑、钯、铂标准溶液未富集所测定的计数强度相比,铂钯钌铑的富集因子分别为 45、33、18 和 35,检出限分别为 0.05、0.02、0.10 和 0.03 $\mu\text{g/L}$ 。以铂、钯为例,传统浊点萃取法萃取街尘中铂的富集因子为 13,萃取矿石中钯的富集因子为 20.2,双浊点萃取具有明显的优势。这是因为传统的浊点萃取由于含有大量的有机物,会在等离子体中燃烧使得等离子体受到很大扰动,稳定性下降,从而导致性噪比降低。实验数据表明,二次浊点萃取可以提高富集因子,从而降低检出限(见表 1)。

2.2.2 方法准确度和精密度

使用加标回收对方法进行检验,分别加入 100、50、1、10 ng/mL 的铂、钯、钌、铑标准溶液测定其回收率,获得的回收率在 86.1% ~ 102.1% 之间。

通过对地球化学标准物质 GBW07291 和 GBW07293 进行测定 ($n=3$),其结果列于表 2,测定结果与标准值相比偏低,三次测定的相对标准偏差 (RSD) 在 6% 以内。

3 实际样品分析

选取铂、钯、钌、铑含量范围在 0.5 ~ 20 ng/g 的地质普查样品(常见含量范围),通过微波消解-双浊点萃取-ICP-MS 对样品中的铂、钯、钌、铑进行测定,测定结果与火试金法进行比对,见表 3(表中结果均为 3 次测定平均值)。可以看出,本研究建立的微波消解 ICP-MS 分析方法可以满足实际样品的测定要求。

表1 本文方法与其他方法对比

Table 1 Comparison of analytical results of PGEs determined by this method and other methods

样品类型	测定元素	表面活性剂	螯合试剂	稀释剂	检测手段	富集因子	检出限	线性范围	文献	
环境样品	Cd ²⁺	Triton X-114	2-苯并咪唑乙硫醚	甲醇	FAAS	48	1.4 μg/L	-	[14]	
	Pb ²⁺					39	2.8 μg/L			
	Pd ²⁺					32	1.6 μg/L			
	Ag ⁺					42	1.4 μg/L			
土壤和岩石样品	Pd	Triton X-114	4-对氯苯基-1-(2-吡啶)-氨基硫脲	甲醇	ETAAS	52	0.12 μg/L	0~125 μg/L	[15]	
	Ag					46	0.08 μg/L			0~50 μg/L
	Au					56	0.30 μg/L			0~100 μg/L
矿石和标准物质	Au	Triton X-114	1,8-二氨基-4,5-二羟基-9,10-蒽二酮	硝酸	ICP-OES	8.6	0.5 μg/L	0.5~1000 μg/L	[16]	
	Pd					20.2	0.3 μg/L			
街尘	Pt	Triton X-100	十六烷基三甲基溴化铵	甲醇	ICP-MS	13	10 pg/g	100~50000 ng/L	[17]	
环境样品	Pt	Triton X-100	2-巯基苯并噻唑	盐酸	ICP-MS	6	0.22 ng/g	-	[18]	
	Pd					6	0.17 ng/g			
地球化学样品	Pt	Triton X-114	O,O-二乙基二硫代磷酸铵	硝酸	ICP-MS	45	0.05 μg/L	0.0005~0.3 μg/mL	本文	
	Pd					33	0.02 μg/L			
	Rh					18	0.10 μg/L			
	Ru					35	0.03 μg/L			

注:表格中的“-”表示文献中未列出。

表2 方法准确度及精密度

Table 2 Accuracy and precision tests of the method

铂族元素	GBW07291			GBW07293		
	标准值 (ng/g)	测定值 (ng/g)	RSD (%)	标准值 (ng/g)	测定值 (ng/g)	RSD (%)
Pt	58	49	3.0	440	392	2.8
Pd	60	51	3.3	568	497	3.0
Ru	2.5	1.8	5.7	13	9.5	4.1
Rh	4.3	3.2	4.9	22	16	3.9

表3 实际样品分析

Table 3 Analytical results of the actual samples

样品编号	元素	元素含量测定值(ng/g)		ICP-MS(n=3) 精密度 (%)	对数误差*
		d-CPE	火试金/树脂吸附		
S-1	Pt	1.3	1.1	2.9	0.03
	Pd	2.1	2.5	2.6	0.06
	Ru	0.58	0.49	3.3	0.10
	Rh	0.89	0.86	4.1	0.09
S-2	Pt	6.3	6.6	2.2	0.07
	Pd	3.3	3.1	2.3	0.06
	Ru	2.1	1.8	2.9	0.10
	Rh	2.6	2.6	3.5	0.07
S-3	Pt	29	30	1.9	0.01
	Pd	16.8	15.9	1.5	0.03
	Ru	0.83	0.77	3.0	0.10
	Rh	0.53	0.49	3.6	0.11
S-4	Pt	18.3	19.2	1.9	0.03
	Pd	13.6	12.8	1.2	0.05
	Ru	0.66	0.64	3.6	0.13
	Rh	1.9	2.3	2.9	0.09

注:“对数误差”参见 DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》。

4 结论

本文建立了微波消解-双浊点萃取同时富集测定地球化学样品中的铂钯铑钌的方法。实验结果表明,双浊点萃取不仅能够快速高效地富集样品中的铂钯铑钌,而且避免了浊点萃取过程中黏稠的有机相对于等离子体的干扰以及进样管路的记忆效应,不需要加入甲醇等对人体有害的有机稀释剂,第二次浊点萃取后铂钯铑钌的硝酸溶液可以直接通过ICP-MS测定。本方法解决了传统方法前处理过程中使用大量试剂和酸的弊端,克服了火试金方法和离子交换吸附法试剂对于环境和操作人员有危害以及高耗能的缺点,也避免了传统浊点萃取使用甲醇等有机稀释剂对ICP-MS测定的限制,节约了分析流程所消耗的时间,是一种绿色环保、快速简便的富集方法。本研究为扩展浊点萃取法在检测手段方面的发展和应用提供了新的思路。

5 参考文献

[1] Li Z, Feng Y. Determination of the Platinum Group Elements in Geological Samples by ICP-MS after NiS Fire Assay and Te Coprecipitation: Ultrasound-assisted Extraction of PGEs from Te Precipitate [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006, 21 (1): 90-93.

[2] Li K J, Liu S J, Shao K. Determination of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium and Platinum in Copper-Nickel Sulfide Ores by Bismuth-Antimony Fire Assay

- [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42 (6): 909-912.
- [3] 段玉然,李维华,徐羽梧. 螯合树脂富集-激光气化等离子体发射光谱测定地质样品中铂族元素和金[J]. 分析化学, 1994, 22(4): 366-369.
- Duan Y, Li W. Determination of Platinum Group Elements and Gold in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry after Preconcentration Using Chelating Resin [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1994, 22(4): 366-369.
- [4] 甘树才,来雅文,段太成,等. DT-1016 型阴离子交换树脂分离富集金铂钨[J]. 岩矿测试, 2002, 21(2): 113-116.
- Gan S C, Lai Y W, Duan T C, et al. Separation and Preconcentration of Gold, Platinum and Palladium in Geological Samples with DT-1016 Anion Exchange Resin [J]. Rock and Mineral Analysis, 2002, 21(2): 113-116.
- [5] 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.
- [6] 梁沛,李静. 浊点萃取技术在金属离子分离和富集以及形态分析中应用的进展[J]. 理化检验(化学分册), 2006, 42(7): 582-587.
- Liang P, Li J. Progress of the Application of Cloud Point Extraction to the Separation and Enrichment of Metal Ions and to the Speciation Analysis [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2006, 42(7): 582-587.
- [7] Bezerra M A, Arruda M A Z, Ferreira S L C. Cloud Point Extraction as A Procedure of Separation and Preconcentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2005, 40(4): 269-299.
- [8] Ojeda C B, Rojas F S. Separation and Preconcentration by Cloud Point Extraction Procedures for Determination of Ions: Recent Trends and Applications [J]. Microchimica Acta, 2012, 177(1-2): 1-21.
- [9] Pytlakowska K, Kozik V, Dabioch M. Complex-forming Organic Ligands in Cloud-point Extraction of Metal ions: A Review [J]. Talanta, 2013, 110: 202-228.
- [10] 孙梅,刘桂建,吴强华. 浊点萃取技术在环境样品痕量元素分析中的应用研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(6): 1016-1024.
- Sun M, Liu G J, Wu Q H. Progress and Application of Cloud Point Extraction in the Analysis of Trace Elements in Environmental Samples [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(6): 1016-1024.
- [11] Oya A U, Zeynep Y G, Sabahattin D, et al. A Novel Ligand for Cloud Point Extraction to Determine Gold Content in Ore Samples [J]. Environmental Chemistry Letters, 2014, 12(3): 449-453.
- [12] Zia Mohammadi S, Mohammadnezhad M, Afzali D, et al. Selective Ligandless Cloud Point Extraction of Gold from Wastewater and Ore Samples [J]. Current Analytical Chemistry, 2014, 10(4): 473-478.
- [13] Li Z, Zhen W, Tai Z, et al. Cloud Point Extraction Coupled with Ultrasonic-assisted for Determination of Au and Ag in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(4): 2208-2212.
- [14] Ghaedi M, Shokrollahi A, Niknam K, et al. Cloud Point Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cadmium(II), Lead(II), Palladium(II) and Silver(I) in Environmental Samples [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2-3): 1022-1027.
- [15] Mortada W I, Hassani M M, El-Asmy A A. Cloud Point Extraction of Some Precious Metals Using Triton X-114 and a Thioamide Derivative with a Salting-out Effect [J]. Egyptian Journal of Basic & Applied Sciences, 2014, 1(3-4): 184-191.
- [16] Laleh T, Yadollah Y, Homeyra E, et al. Development of Cloud Point Extraction for Simultaneous Extraction and Determination of Gold and Palladium Using ICP-OES [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 737-743.
- [17] Meeravali N N, Kumar S J, Jiang S J. An Acid Induced Mixed-micelle Mediated Cloud Point Extraction for the Separation and Pre-concentration of Platinum from Road Dust and Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Analytical Methods, 2010, 2(8): 1101-1105.
- [18] 张欣,刘崑,李冰,等. 浊点萃取-电感耦合等离子体质谱法测定环境样品中的痕量铂钨钼[J]. 分析试验室, 2012, 31(11): 63-66.
- Zhang X, Liu W, Li B, et al. Determination of Trace Platinum and Palladium in Environmental Samples by Cloud Point Extraction Coupled with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2012, 31(11): 63-66.
- [19] Peng G, He Q, Zhou G, et al. Determination of Heavy Metals in Water Samples Using Dual-cloud Point Extraction Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Analytical Methods, 2015, 7(16): 6732-6739.

- [20] Wang Y, Chen H, Han J, et al. A novel Cyclic Non-ligand Dual-cloud Point Extraction for Preconcentration of Cadmium (II) through pH Regulation in Food and Environmental Matrices[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39:9116 – 9123.
- [21] Arain M S, Kazi T G, Afridi H I, et al. Preconcentration and Determination of Manganese in Biological Samples by Dual-cloud Point Extraction Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(12):2349 – 2355.
- [22] 王磊. 双浊点萃取 – ICP – AES 测定环境样品中痕量金属元素的研究[D]. 杭州:浙江师范大学, 2010.
- Wang L. Study on Determination of Trace Elements in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry after Dual Cloud Point Extraction[D]. Hangzhou: Zhejiang Normal University, 2010.
- [23] Mortada W I, Ali A A, Hassanien M M. Cloud Point Extraction of Pd(II), Au(III), and Ag(I) Prior to Their Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2013, 91(12):1219 – 1224.

Dual-cloud Point Extraction for Simultaneous Determination of Pt, Pd, Ru, Rh in Geochemical Samples by ICP-MS with Microwave Digestion Sample Preparation

SHEN Yu^{1,2}, ZHANG Ni^{1,2}, GAO Xiao-hong¹, LI Zhan¹, LI Ri-sheng¹

(1. Northwest Geological Research Institute for Nonferrous Metals, Xi'an 710054, China;

2. Institute of Analytical Science, Northwest University, Shannxi Provincial Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Xi'an 710069, China)

Abstract: Traditional cloud point extraction methods enrich the elements to be determined in the viscous surfactant. However, the viscosity of the solution will adversely affect the detection signal of the plasma. Harmful agents such as Methanol are usually adopted as thinner to reduce the viscosity of the organic phase, while their side effects on the plasma's stability and the unwanted enhanced elemental memory effect due to their adherence to the inject tube limit the widespread application of ICP-MS in cloud point extraction. This paper establishes an ICP-MS based dual-cloud point extraction method for simultaneous determination of Pt, Pd, Ru, Rh in geochemical samples. After the microwave digestion procedure, first cloud point extraction is performed on the sample solution. Then Nitrate is added into the organic phase, and second cloud point extraction is performed by heating so that the Pt, Pd, Ru, Rh enters into the water phase from the organic phase. Enrichment factors of 45, 33, 18, 35, and detection limits of 0.05, 0.02, 0.10, 0.03 μg/L were obtained for Pt, Pd, Ru, Rh, respectively. The proposed method overcomes the problem of organic reagent in the traditional methods, realizes the simultaneous enrichment of trace platinum group elements in complex matrix of geochemical samples, achieves high enrichment factors compared with single cloud point extraction methods, and improves the stability of the ICP-MS measurement.

Key words: geochemical samples; platinum group elements; dual-cloud point extraction; organic phase; aqueous phase; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry