

密闭消解-ICP-MS 法测定地质样品中的痕量铑和铱

张金矿, 于亚辉, 陈浩凤, 李小辉, 刘春霞, 王琳*
(河南省岩石矿物测试中心 国土资源部贵金属分析技术重点实验室, 郑州 450012)

摘要: 采用密闭消解的方法, 以王水在 200℃ 经 16 h 消解地质样品, 用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)直接测定 Rh 和 Ir。以 Lu 为内标元素消除基体效应, 建立校正方程消除 Cu 和 Sr 对 Rh、Hf 对 Ir 的所产生的多原子离子干扰, 可在酸溶体系中不经分离富集直接测定铂族物料中的痕量 Rh 和 Ir。结果表明, Rh 和 Ir 的检出限分别为 0.014 ng/g 和 0.012 ng/g, 方法回收率为 90%~111%, 用于铂族元素地球化学一级标准物质中 Rh、Ir 的测定, 所得结果与认定值一致, 相对标准偏差(RSD) 小于 9.6%。

关键词: 分析化学; 密闭消解; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 地质样品; 铑; 铱
中图分类号: O652.4, O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)04-0056-05

Sealed Digestion and ICP-MS Determination of Trace Rh and Ir in Geological Samples

ZHANG Jinkuang, YU Yahui, CHEN Haofeng, LI Xiaohui, LIU Chunxia, WANG Lin*
(Ministry of Land and Resources Key Laboratory of Precious Metals Analysis Technology,
Henan Province Rock & Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: The method of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of Rh and Ir in geological samples was established by using sealed digestion technique in aqua regia at 200℃ for 16 hours. The matrix effect was eliminated by using Lu as the internal standard element, whereas the interference of Cu and Sr to Rh and Hf to Ir was eradicated via the establishment of the correction equation. Trace Rh and Ir in the platinum group was determined in acid-soluble system without separation and enrichment. The results showed that the detection limit was 0.014 ng/g for Rh and 0.012 ng/g for Ir, and the recovery was 90%~111%. When the method was applied to the determination of Rh and Ir in the primary chemical substance of the platinum group, the analysis results were in agreement with the determined values, and the relative standard deviations (RSD) were less than 9.6%.

Key words: analytical chemistry; sealed digestion; ICP-MS; geological sample; Rh; Ir

铑(Rh)和铱(Ir)由于其优良的性能, 被广泛应用于航空、航天、电子、医学、能源、新材料等行业。但二者在自然界中的储量极为稀少, 研究准确高效高灵敏度的分析测试技术, 是目前地质分析工作者面临的重要任务^[1-4], 对于贵金属矿物资源的地质勘查、评价、合理开采具有重要的指导意义^[5]。

密闭法以内衬聚四氟乙烯消解罐为容器, 加入

试样和酸后, 密封在烘箱中加热。酸受热气化, 气体受热膨胀而产生高压, 可以将常压下采用湿法(如盐酸、硝酸、氢氟酸、王水等)不能分解或分解不完全的样品较快地溶解。与电热板上直接分解样品相比较而言, 具有快速高效、试剂用量少、空白值低、节能、对环境污染程度较小等优点^[6-8], 且能同时进行多个样品的消解。尽管一些难溶于酸和王水的样

收稿日期: 2017-02-28

基金项目: 河南省“两权价款”地质科研项目(豫国土资发[2016]56号-4)。

第一作者: 张金矿, 男, 高级工程师, 研究方向: 页岩气、贵金属分析方法研究。E-mail: 471532279@qq.com

*通讯作者: 王琳, 女, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属分析方法研究。E-mail: wanglin0630@126.com

品可以被强碱性氧化剂过氧化钠熔融分解, 但贵金属分析由于具有颗粒效应, 取样量较大, 耗材试剂较多, 在熔融过程中所使用的坩埚被腐蚀, 成本较高, 且过氧化钠不能提纯, 试剂空白偏高, 影响结果的准确性。

本文选用聚四氟乙烯为内衬的大容量密闭消解罐, 将取样量增加至 10 g, 有效克服了贵金属的颗粒效应, 在恒温干燥箱中密闭加热消解样品。采用具有精度高、检出限低、分析速度快、线性范围宽等优点^[9-12]的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)直接测定所得样品试液中的 Rh、Ir, 研究消除基体效应和多原子离子质谱干扰的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司 X-Series II 型 ICP-MS)工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 工作参数

Tab.1 Working parameters for ICP-MS

工作条件	数值	工作条件	数值
反射功率/W	2.0	采样深度/mm	150
入射功率/W	1350	每个质子通道数	3
采样时间/s	50.00	采样锥/mm	1.1
载气流量/(L/min)	1.20	截取锥/mm	0.7
样品提升率/(mL/min)	1.2	停留时间/ms	10
分辨率(峰高)/u	0.75	扫描次数	50
扫描方式	跳峰	雾化器流量/(L/min)	0.84

高压密闭消解罐(滨海县正红塑料仪器厂, XJ 系列), 200 mL; 台式离心机(上海安亭飞鸽 TDL-5 型); 数显鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司 GZX-9240 MBZ 型)。

1.2 主要试剂和标准溶液

HCl、HNO₃ 为优级纯; H₂O₂、KClO₃ 为分析纯。实验用水均为超纯水机制得的超纯水(电阻率为 18 MΩ·cm)。实验用氩气为高纯级(氩质量分数大于 99.99%)。

Rh、Ir 标准溶液: Rh、Ir 的标准储备液均采用光谱纯或纯度大于 99.99% 的金属配制成 1.000 mg/mL 的标准储备液。将含有 Rh、Ir 的标准储备溶液逐级稀释配制成 $\rho(\text{Rh}, \text{Ir})=1.00 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准工作溶液, 介质为 3%(体积分数)HNO₃。

Rh、Ir 标准系列溶液: 分别移取 $\rho(\text{Rh}, \text{Ir})=1.00 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准工作溶液 0.00、0.10、0.20、0.50、1.0、2.5、5.0、10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用 10%(体积分数)HNO₃ 稀释至刻度、摇匀, 得到 Rh、Ir 质量浓度依次为 0.00、1.00、2.00、5.00、10.0、25.0、50.0、100.0 ng/mL 的标准系列溶液。

内标溶液: $\rho(\text{Lu})=10 \text{ ng}/\text{mL}$, 介质为 3%(体积分数)HNO₃, 测试时由微型三通在线加入。

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

1.3 样品处理和测定

1.3.1 焙烧预处理

准确称取 10.00 g(精确至 0.01 g)样品于方形瓷舟, 将瓷舟置于马弗炉中, 低温升至 650℃焙烧 2 h, 除去有机物、硫、砷等, 取出冷却后备用。

1.3.2 密闭消解

将瓷舟中的试样转入 200 mL 聚四氟乙烯消解罐中。加入少许去离子水润湿, 加入 50 mL 王水(HCl:HNO₃=3:1, 用时现配, 下文同此操作), 混匀后, 将聚四氟乙烯消解罐置于密闭钢套中, 拧紧。将密闭罐放置于恒温鼓风干燥箱中, 升温至 200℃消解 16 h, 消解期间取出晃动 3~5 次。从烘箱中取出密闭罐, 消解结束, 自然冷却至室温。待压力降低后打开聚四氟乙烯消解罐。

在高温条件下采用密闭罐消解样品, 将产生较大的压力, 容易引起爆炸, 在使用时应当注意: 1) 溶剂用量不应超过聚四氟乙烯内衬溶样罐容积的三分之一; 2) 必须待密闭罐冷却至室温, 方可打开; 3) 密闭钢套在使用酸性溶剂时, 易被腐蚀, 应当注意定期检查。

1.3.3 试液的测定

将消解罐中的溶液及酸不溶物转移至 100 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 澄清。分取上清液稀释 10 倍作为待测试液。

在选定的 ICP-MS 测定条件下(内标溶液经过三通在线加入)测定待测试液中的 Rh 和 Ir, 同时做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 消解条件

2.1.1 消解体系的选择

分解贵金属元素常用的溶剂有王水、盐酸-过氧化氢(5+1)、硝酸-氯化铵-高锰酸钾-氟化氢铵^[13-18]、

以及本单位研制的 Au、Ag、Pt、Pd 密闭消解体系盐酸-过氧化氢-氯酸钾^[19-20]等。本文采用王水、盐酸-过氧化氢以及盐酸-过氧化氢-氯酸钾 3 种消解体系对铂族元素地球化学一级标准物质 GBW07293 进行分解试验, 根据 Rh、Ir 的测定结果, 王水的溶解能力略强于盐酸-过氧化氢和盐酸-过氧化氢-氯酸钾, 因此, 选择王水作为消解体系。

2.1.2 密闭消解温度试验

分别称取 10.00 g 铂族元素地球化学一级标准物质 GBW07293 若干份, 按样品处理和测定方法, 在 160℃、180℃、190℃、200℃和 210℃恒温加热 16 h, 考察消解温度对铑和铱测定的影响, 结果如表 2 所列。

表 2 不同消解温度的测定结果 / (ng/g)

Tab.2 Determination results obtained at different digestion temperatures

元素	认定值	160℃	180℃	190℃	200℃	210℃
Rh	22	10.5	13.9	22.3	23.3	21.6
Ir	28	12.7	20.6	28.2	27.1	29.2

根据表 2 结果, 消解温度低于 190℃时, 由于消解罐压力不足, Rh、Ir 溶解不完全, 测定结果偏低; 消解温度大于 190℃时, Rh、Ir 的测定结果与标准值一致, 但长时间温度过高会导致聚四氟乙烯消解罐变形。因此, 选择 200℃作为密闭加压消解的最佳消解温度。

2.1.3 密闭消解时间试验

分别称取 10.00 g 铂族元素地球化学一级标准物质 GBW07293 若干份, 按样品处理和测定方法, 在 200℃分别加热 13 h、14 h、15 h、16 h、17 h 和 18 h, 考察消解时间对铑和铱测定的影响, 结果如表 3 所列。

表 3 不同密闭消解时间的测定结果 / (ng/g)

Tab.3 Determination results obtained for different digestion time

元素	认定值	13 h	14 h	15 h	16 h	17 h	18 h
Rh	22	12.3	17.7	22.7	21.9	23.5	20.9
Ir	28	14.1	23.4	27.1	28.5	26.8	29.3

根据表 3 结果, 高压密闭罐中的样品在 200℃下经 15 h 加热消解后, 测定结果与认定值一致, 表明待测元素已经溶解完全。进一步增加消解时间,

Rh、Ir 的测定结果保持稳定。为了保证铂族元素能够完全溶解, 试验选择高压密闭消解时间为 16 h。

2.2 ICP-MS 测定条件

2.2.1 雾化气流量

将雾化气的流量分别设定为 0.76、0.78、0.80、0.82、0.84、0.86、0.88、0.90、0.92 L/min, 考察 ICP-MS 雾化气流量对 Rh、Ir 信号强度及氧化物(CeO^+/Ce^+)产率、双电荷(Ba^{2+}/Ba^+)产率的影响。

实验结果表明, 随着雾化气流量增大, Rh、Ir 的信号强度均表现出先增高, 后降低的变化规律。当雾化气流量在 0.84 L/min 附近时, 信号强度最大。

氧化物产率和双电荷产率随着雾化气流量增加而增大。在雾化气流量低于 0.86 L/min 时, 氧化物产率增加较为缓慢, 超过 0.86 L/min 后, 氧化物产率急剧增加; 雾化气流量为 0.86 L/min 时, 氧化物产率低于 5%。在雾化气流量低于 0.90 L/min 时, 双电荷产率增加较为缓慢, 超过 0.90 L/min 后, 双电荷产率急剧增加; 雾化气流量为 0.90 L/min 时, 双电荷产率低于 2%。

基于上述结果, 将雾化气流量设定为 0.84 L/min, 既能保证 Rh、Ir 信号强度最大, 又能使氧化物产率(CeO^+/Ce^+)小于 3%、双电荷产率(Ba^{2+}/Ba^+)小于 4%, 满足分析测定的要求。

2.2.2 内标元素的选择

在 ICP-MS 分析中, 内标元素发挥着极其重要的作用, 不仅能够有效地监测和校正分析信号的长期漂移和短期漂移, 还可以对一般的基体效应进行校正^[21]。

本实验选用铂族元素地球化学一级标准物质 GBW07293 按照上述实验条件制备测试液, 选取 10 ng/mL 的 Lu 作为内标元素, 考察 Lu 内标元素对 ICP-MS 测定 Rh、Ir 精密度的影响, 分析结果表明: Lu 对 Rh、Ir 测定时的基体效应起到了有效的补偿作用。

2.2.3 质谱干扰的校正

由于含有贵金属元素的地质样品组成极其复杂, 存在大量的贱金属(Cu、Ni、Sr 等)及非金属等成分。在 ICP-MS 对 Rh、Ir 的测定过程中, 这些干扰元素同 O、Ar 结合, 产生的与 Rh、Ir 同位素质量数相同的干扰离子严重影响痕量、超痕量 Rh 和 Ir 测定的准确性。因此, 对质谱干扰的扣除至关重要。表 4 列出了仪器数据库提供的多原子离子干扰。

表4 Rh 和 Ir 的多原子离子干扰

Tab.4 The polyatomic ion interference of Rh and Ir

同位素	丰度	多原子离子干扰
¹⁰³ Rh	100%	⁸⁶ SrOH, ⁸⁷ SrO, ⁶³ Cu ⁴⁰ Ar, ⁶⁷ Zn ³⁶ Ar
¹⁹¹ Ir	38.5%	¹⁷⁵ LuO
¹⁹³ Ir	61.5%	¹⁷⁷ HfO

根据表4, ICP-MS 测定 ¹⁰³Rh 时, 与目标元素具有相同质量数的多原子离子有 ⁸⁷Sr¹⁶O、⁶³Cu⁴⁰Ar、⁸⁶SrOH、⁶⁷Zn³⁶Ar。本实验通过干扰元素加入法, 考察上述离子对 ¹⁰³Rh 分析测定的影响。结果表明, Zn 对 Rh 的测定干扰较小, 可不予考虑; Sr 和 Cu 的含量分别小于 Rh 量的 2000 倍和 10000 倍时不干扰测定。由于铂族矿物通常与 Cu、Ni 伴生, 并含有较高的 Sr, 会干扰 ¹⁰³Rh 的测定。通过在不同浓度 Rh 的标准溶液中分别加入不同量的干扰元素 Sr 及 Cu 的试验, 以测得 Sr 量、Cu 量为横坐标, 由 Sr、Cu 对 ¹⁰³Rh 产生的干扰量为纵坐标绘制曲线, 计算斜率 K_1 、 K_2 , 得到数学校正公式:

$$C_{Rh(t)} = C_{Rh(m)} - K_1 \times C_{Sr(m)} - K_2 \times C_{Cu(m)} \quad (1)$$

式中 $C_{Rh(t)}$ 为经过校正后 Rh 的浓度, $C_{Rh(m)}$ 为测量 Rh 的表观浓度, K_1 、 K_2 为干扰元素的干扰校正因子。经过反复试验最终确定 K_1 的值约为 0.0009, K_2 的值约为 0.00012。在 ICP-MS 测定过程中, 仪器受环境影响较大, 根据国家一级标准物质的结果对 K_1 、 K_2 值进行微调, 可得到更为准确结果。若待测溶液中 Sr 和 Cu 的含量超出 ICP-MS 的测定范围, 可采用 ICP-AES 准确测定该溶液中 Sr 和 Cu 的量, 再进行计算。

测定 ¹⁹³Ir 时, ¹⁷⁷Hf¹⁶O 与会对 ¹⁹³Ir 产生严重的多原子离子质谱干扰。本文采用 Parent^[22] 提出的计算方法, 即:

$$I = I_M - (I_E \times R) \quad (2)$$

式中 I 是校正后的结果, I_M 是样品溶液中 Ir 的测定表观浓度, I_E 是样品溶液中 Hf 的测定值, R 是样品溶液中 ¹⁷⁷Hf¹⁶O⁺/¹⁷⁷Hf⁺ 的信号强度比率。在实际分析操作过程中, 根据 ¹⁷⁷Hf¹⁶O⁺/¹⁷⁷Hf⁺ 的信号强度比率, 由仪器软件对干扰进行扣除。

2.3 测定方法考察

2.3.1 回收率

称取 10 g 铂族元素地球化学一级标准物质 GBW07293 若干份, 分别加入不同量的 Rh、Ir 标准溶液, 按照上述实验条件, 进行加标回收实验, 方法的回收率为 90%~111%, 如表 5 所列。

表5 测定 Rh、Ir 的回收率

Tab.5 Recovery rates of Rh and Ir

标准物质	元素	认定值 / (ng/g)	加标量 / (ng/g)	测得总量 / (ng/g)	回收量 / (ng/g)	回收率 / %
GBW-07342	Rh	1.5	1.0	2.61	1.11	111
			2.0	3.43	1.93	96
	Ir	2.1	1.0	3.15	1.05	105
			2.0	4.04	1.94	97
			3.0	4.93	2.83	94
GBW-07293	Rh	22	10	31.2	9.21	92
			25	44.5	22.5	90
	Ir	28	50	75.8	53.8	108
			15	43.3	15.3	102
			30	56.4	28.4	95
			50	76.5	48.5	97

2.3.2 线性范围和检出限

按照以上实验方法, 测定混合标准工作溶液, 得到 Rh、Ir 的线性范围均为 0.050~100.0 ng/g, 相关系数均大于 0.9999。对全流程空白溶液连续 20 次测定, 以测定结果的 3 倍标准偏差计算方法的检出限, Rh、Ir 检出限分别为 0.014 ng/g、0.012 ng/g。

2.4 样品分析

取 3 个铂族元素地球化学一级标准物质, 平行测定 12 次。结果如表 6 所列。由测定结果可知, 本法测定结果与认定值的相对误差 (RE) 为 -7.8%~9.8%, 相对标准偏差 (RSD) 均不大于 9.6%。

表6 方法准确度和精密度试验结果

(n=12)

Tab.6 Accuracy and precision tests of the method

标准物质	元素	认定值 / (ng/g)	测定值 / (ng/g)	相对误差 (RE) / %	相对标准偏差 (RSD) / %
GBW-07291	Rh	4.3	4.13	-4.0	4.3
	Ir	4.7	4.95	5.3	4.6
GBW-07293	Rh	22	22.7	3.0	6.4
	Ir	28	26.6	-5.1	3.9
GBW-07342	Rh	1.5	1.65	9.8	6.8
	Ir	2.1	1.94	-7.8	9.6

3 结论

1) 以王水为溶剂在 200℃ 采用大容量密闭消解罐加热 16 h, 能够有效溶解地质样品中 Rh、Ir。

2) 通过对仪器条件的优化, 选择 Lu 作为内标元素消除了基体效应, 并采用干扰元素加入法, 建立了数学校正方程扣除 Cu 和 Sr 对 Rh、Hf 对 Ir 产生的多原子离子干扰, 确定了 ICP-MS 测定地质样品中痕量 Rh、Ir 的最佳测定条件。

3) 密闭消解-ICP-MS 法测定地质样品中的痕量 Rh 和 Ir, 检出限分别为 0.014 ng/g 和 0.012 ng/g, 采用铂族元素地球化学一级标准物质对方法的回收率、精密度、正确度进行评估, 各项指标均满足地质矿产实验室测试质量管理规范要求。方法操作简便、分析速度快、准确度高, 可在提高工作效率的同时有效降低对环境的污染。

参考文献:

- [1] 蔡树型, 黄超. 贵金属分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
CAI S X, HUANG C. Precious metals analysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988.
- [2] 吴瑞林, 李茂书, 吴立生. 贵金属试金分析方法评论[J]. 贵金属, 1997, 18(1): 44-48.
WU R L, LI M S, WU L S. Development in fire assay of precious metals[J]. Precious metals, 1997, 18(1): 44-48.
- [3] 李小玲, 林海山, 王津, 等. 铋试金富集-ICP-AES 法测定冶金富集渣中的铱[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 63-65.
LI X L, LIN H S, WANG J, et al. Determination of iridium in metallurgical enriched slag by ICP-AES with antimony fire assaying concentration[J]. Precious metals, 2013, 34(3): 63-65.
- [4] 邱士东, 徐九华, 谢玉玲. 铂族元素分析新进展[J]. 冶金分析, 2006, 26(3): 34-39.
QIU S D, XU J H, XIE Y L. Recent advances in the analysis of the platinum group elements[J]. Metallurgical analysis, 2006, 26(3): 34-39.
- [5] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
DONG S A. Modern precious metals analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [6] 刘杨, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属物料的溶解技术及进展[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 65-72.
LIU Y, FAN X X, DONG H G, et al. Dissolving techniques of precious metal materials and their development[J]. Precious metals, 2013, 34(4): 65-72.
- [7] 李春生, 柴之芳, 毛雪英, 等. 化学溶解和电感耦合等离子体质谱法研究地质样品中铂族元素的物相分析[J]. 分析化学, 1998, 26(3): 267-270.
LI C S, CHAI Z F, MAO X Y, et al. Stepwise chemical dissolution- inductively coupled plasma mass spectrometry for speciation analysis of platinum group elements in geological samples[J]. Chinese journal of analytical chemistry, 1998, 26(3): 267-270.
- [8] 任志海, 牟思名, 程功, 等. 水密闭溶矿-电感耦合等离子体发射光谱法测定铋矿石中的铋[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(1): 53-55.
REN Z H, MU S M, CHENG G, et al. Determination of Sb in stibium ore by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with digestion using aqua regia[J]. Chinese journal of inorganic analytical chemistry, 2014, 4(1): 53-55.
- [9] FIELD M P, LAVIGNE M, MURPHY K R, et al. Direct determination of P, V, Mn, As, Mo, Ba and U in seawater by SF-ICP-MS[J]. Journal of analytical atomic spectrometry, 2007, 22(9): 1145-1151.
- [10] TINGGI U, GIANDUZZO T, FRANCIS R, et al. Determination of selenium in red blood cells by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after microwave digestion[J]. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 2004, 259(3): 469-472.
- [11] DUBENSKIY A S, SEREGINA 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.
- [12] 吴葆存, 于亚辉, 闫红岭, 等. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素[J]. 冶金分析, 2016, 36(7): 39-45.
WU B C, YU Y H, YAN H L, et al. Determination of rare earth elements in tungsten ore and molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with alkali fusion[J]. Metallurgical analysis, 2016, 36(7): 39-45.
- [13] 赵平. 泡塑富集发射光谱法连测化探样品中超痕量金、铂、钯[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(2): 235-236.
ZHAO P. Determination of ultra-trace gold, platinum and palladium in geochemical exploration sample by emission spectrometry with foam absorbent[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2001, 21(2): 235-236.
- [14] 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.