应用生态学报 2017年10月 第28卷 第10期 http://www.cjae.net
Chinese Journal of Applied Ecology, Oct. 2017, **28**(10): 3424-3432 DOI: 10.13287/j.1001-9332.201710.031

海水中痕量铂族元素的赋存形态及螯合树脂富集研究进展

刘 凯[1,2] 高学鲁[1*] 李 力[3]
([1]中国科学院烟台海岸带研究所, 山东烟台 264003; [2]中国科学院大学, 北京 100049; [3]国家海洋局第一海洋研究所, 山东青岛 266100)

摘 要 海水中铂族元素(PGEs)的含量和赋存形态与其生物地球化学行为及生态风险密切相关,但如何确定海水中PGEs的含量和形态一直是研究的难点.螯合树脂对特定元素和特定配体结构的识别特性为突破这一瓶颈提供了可能.因此,本文综述了海水中铂族元素赋存形态的研究现状,讨论了螯合树脂吸附铂族元素的机理,并对比了不同类型螯合树脂对铂族元素的富集.结果表明:海水中PGEs的无机络合形态主要由$[MCl_3OH^{2-}]/[MCl_4^{2-}]$(M=Pt、Pd)及$M(OH)_3^{3-n}$($n=3\sim6$)(M=Rh)组成;螯合树脂对PGEs的不同络合形态有一定的识别性;氮-硫型螯合树脂是研究实际条件下海水中PGEs的理想树脂.

关键词 痕量;铂族元素;赋存形态;螯合树脂;富集;海水

Advances in trace platinum group elements speciation and preconcentration of chelate resins in seawater. LIU Kai[1,2], GAO Xue-lu[1*], LI Li[3] ([1]*Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai* 264003, *Shandong*, *China*; [2]*Univesity of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049, *China*; [3]*First Institute of Oceanography*, *State Oceanic Administration*, *Qingdao* 266601, *Shandong*, *China*).

Abstract: The content and occurrence of platinum group elements have a close relation with their biogeochemical behavior and ecological risk in seawater. However, the determination of the PGE content and morphology in seawater is difficult. The characterization of chelating resins for specific elements and specific ligand structures provides a potential for breakthrough in this problem. This review reported the major speciation of PGEs in seawater, discussed the adsorbing mechanism of resin, and compared the adsorption capacity of different types of chelate resin. Finally, some conclusions were drawn. First, the inorganic complexes of PGEs in seawater were mainly composed of $[MCl_3OH^{2-}]/[MCl_4^{2-}]$ (M = Pt, Pd) and $M(OH)_3^{3-n}$ ($n = 3-6$) (M = Rh); Second, chelate resins had certain recognition for different complex morphology of PGEs; Third, nitrogen-sulfur chelate resin was the ideal resin for studying PGEs in seawater under practical conditions.

Key words: trace; platinum group element; speciation; chelate resin; preconcentration; seawater.

铂族元素(PGEs)包含铂(Pt)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)、钌(Ru)、铑(Rh) 6种元素,在地壳中的丰度低于1 ng·g^{-1}(其中,Pt、Pd的丰度最高为0.4 ng·g^{-1},Os、Ir的丰度最低,为0.05 ng·g^{-1},Rh、Ru为0.06 ng·g^{-1}),属于稀有元素.这类元素因具有较高的电热性稳定、高抗电火花蚀耗性、优良的抗腐蚀性、强高温抗氧化性、良好的催化活性等特性,而被广泛应用于汽车三相催化器、工业催化、医药等行业[1-2].大量的非自生型PGEs伴随人类活动不可避免地排入环境,其中来源于汽车尾气排放的Pt、Pd、Rh是最主要的3种[3-4].

与陆地环境的间接转化不同[5-7],PGEs在海水环境中的生态风险及地球化学行为更加直接.如海水中PGEs的氯化物可以抑制大型溞(*Daphnia magna*)和藻类的生长[8],其对银大马哈鱼(*Oncorhynchus kisutch*)的致死浓度仅为5 μmol·L^{-1}[9].并且这些生态风险与PGEs的形态密切相关.以生物利用性

本文由国家自然科学基金项目(41376083)资助 This work was supported by the National Nature Science Foundation of China (41376083).
2017-02-23 Received, 2017-07-01 Accepted.
* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: xlgao@yic.ac.cn

为例,海水中的小球藻(*Chlorella stigmatophora*)对 M-Cl、M-Cl-OH(M=Pt、Pd、Rh)形态的 PGEs 有明显的吸收作用,且 Rh>Pd≈Pt;但加入有机质后,小球藻对 3 种元素的吸收都有所下降,其中 Pd 的下降程度最大[10].斑马贻贝(*Dreissena polymorpha*)也存在类似行为,有机质的加入降低了斑马贻贝对 Pd 的吸收[11].但不同有机质产生的阻抑效果差异很大,有些有机质的抑制作用较小,有些甚至产生促进作用[10-11].研究认为,有机质的加入破坏了铂族元素原有的络合形态,导致海水中 PGEs 的地球化学行为发生变化,改变了生物对 PGEs 的吸收利用,但机理尚不明确[10-13].另外,海水的理化参数如 pH、盐度等也可以通过影响 PGEs 的形态,改变 PGEs 在颗粒物-水-沉积物中的迁移和转化,进而影响 PGE 的生物毒性及生物利用性[14-15].因此,研究海水中铂族元素的含量和形态及其影响因素,对认识海水环境中铂族元素生物地球化学行为及生态风险有重要意义,但分析手段和分析方法的限制使该研究进展缓慢.

限制海水中铂族元素含量和形态研究的因素主要为:海水中 PGEs 的极低含量(0.6~1 pmol·L^{-1})[16]以及海水高盐度背景对仪器准确度的干扰[17].超低含量和高盐度背景导致无法直接确定海水中 PGEs 的实际形态以及各形态的含量.突破这一瓶颈的关键是对海水中的 PGEs 以及 PGEs 不同形态间的富集和分离.这要求富集介质不仅对 PGEs 有选择性,还能对 PGEs 的不同形态有选择性.螯合树脂可以同时满足这两个条件,某些特定的螯合树脂,不仅能有效地选择特定的金属,还能识别特定的络合物结构,这就为实现对 PGEs 不同络合形态的分离提供了可能[18].但螯合树脂对海水中铂族元素富集的研究,多集中于对 PGEs 总含量的检测,对形态方面的研究应用很少,因此本文讨论了铂族元素的赋存形态、螯合富集的机理以及与赋存形态之间的关系,并总结了螯合树脂富集海水中铂族元素的研究进展,以期能为实现螯合树脂对海水中 PGEs 含量和形态的分离研究提供新的方向和帮助.

1　海水中铂族元素的含量及赋存形态

PGEs 属于过渡金属元素,其外层存在多个空轨道,进入海水环境后,可以与海水中的悬浮颗粒物、无机阴离子、溶解性有机质等给电子物质发生作用.PGEs 在海水中主要以两种形式存在:通过吸附作用固定在悬浮颗粒物中的颗粒态;因水解、络合作用产生的溶解态,由游离自由态、无机络合态、有机络合态等组成[19-20].这些赋存形态影响了 PGEs 在海水-颗粒物-沉积物之间的迁移、固定、生物利用性等生物地球化学行为.

1.1　海水中溶解态铂族元素的含量

由表 1 发现,海水中溶解态的 PGEs 含量很低,很多区域都小于 1 pmol·L^{-1},且近岸浓度要高于大洋,但海水中不同络合态的 PGEs 含量仍然未知.有研究发现,海水(盐度 S=35)中,Pd、Pt 的游离自由态(M^{2+})与无机络合态(以 Cl^- 为配体,MCl_4^{2-})的浓度比约为:$[Pd^{2+}]/[PdCl_4^{2-}] \approx 10^{-10.5}$;$[Pt^{2+}]/[PtCl_4^{2-}] \approx 10^{-13}$[21].对比表 1 中 2 种元素的含量,海水中 PGEs 的游离自由态含量可能低于 $10^{-25.6}$ mol·L^{-1}[21].这与 PGEs 自身结构特性密切相关,原子外层的多个空轨道与给电子物质之间的吸引,导致 PGEs 的游离自由态在海水环境中极不稳定,易发生水解和络合作用.

海水中 PGEs 不同络合态的分配比例及形成机理,是研究海水中 PGEs 生物地球化学行为的基础.海水中存在多种无机阴离子配体,如 Cl^-、OH^-、NH_3、$HS^-/S^{2-}/H_2S^-$等,都可以与 PGEs 形成络合物,但实际研究发现,海水中 PGEs 的络合物以 M-Cl、M-OH 型为主[21],因此 PGEs 不同无机络合态的形成机理和比例分数十分重要.相对于无机络合形态,海水中 PGEs 的有机络合形态研究更少,有限的数据也多集中于 PGEs 在不同有机质组分(以质量大小界定)中的含量分布.Bertine 等[22]利用切向超滤技术,分离和检测了海水中不同质量溶解性有机质中 PGEs 的含量.结果发现,>1 kDa 的有机质中,Pt 含量约占总溶解态的 30%,而 Rh 约占 68%;<1 kDa 分子质量的有机质和无机络合态中 Pt、Rh 约占 70%和 32%,不同 PGEs 在有机质中的分配不同.虽然无法准确确定海水中 PGEs 不同络合态的分配比例,但定性研究发现,赋存形态与 PGEs 在海水中的生物地球化学行为密切相关.

表 1　不同海域铂族元素的总溶解态含量

Table 1　Total dissolved content of platinum group elements in different seas

元素 Element	海域及含量 Sea and content (pmol·L^{-1})		文献 Reference
	近海 Coastal	大洋 Ocean	
Pt	0.08~7.5	0.055~0.25	[23-26]
Pd	>38	0.1~0.66	[27-28]
Rh	-	0.3~1.2	[18]

1.2 与无机阴离子络合

PGEs 易与海水中的给电子无机阴离子(如 Cl^-、OH^-、NH_3、$HS^-/S^{2-}/H_2S^-$等)发生络合作用.有研究认为,Cl^-是海水中 PGEs 无机络合物的主要配体,络合物形式为 MCl_4^{2-}[21,29];但由于 Cl^-的极性较弱,海水中极性强的配体(L_s)会与 Cl^-产生竞争,形成复合络合物 $MCl_n(L_s)_m^{2-m-n}$($m,n=0\sim4$),但研究发现,除了 Cl^-和 OH^-,PGEs 几乎不存在其他配体形式的复合络合物[21],因此海水环境中 PGEs 的络合物不仅由配体极性决定,还可能与配体浓度、络合物形成环境等其他条件有关.

研究发现,在以 Cl^-为单一配体的模拟海水中,Pt、Pd 的络合物主要有 3 种:MCl_4^{2-}、$MCl_3(OH)^{2-}$和 $M(OH)_2$[30-31].当加入极性更强的配体 L_s(HS^{2-}、NH_3、OH^-)时,络合物出现 M-L_s 形式;当配体极性 L_w(ClO_4^-)弱于 Cl^-时,络合物仍主要为 M-Cl、M-OH-Cl、M-OH 等 3 种,与弱极性的配体几乎没有形成络合物,并且在单一 L_w 配体的溶液中,只有 $M(OH)_n^{2-n}$型配合物[32].相对于 Pt、Pd,Rh 的配合物形态只有 M-OH 一种类型,只是 OH^-配体数有所差别,表达式为$[Rh(OH)_n(H_2O)_m]^{n-3}$($n=3,4,5$;$m=1,2,3$)[33].PGEs 应先与极性较强的配体发生作用,但实际海水中其他配体结构的无机络合态极少[27].因此,除了极性,配体浓度也影响了络合物的主要形态.当 Cl^-与 L_s浓度相当时,Pt、Pd 主要为 M-L_s,而当 Cl^-浓度大于 L_s时,出现 M-Cl 型络合物,并且随着 Cl^-浓度增大,M-Cl 成为主要形态[32].另外,络合物的形成环境也是影响络合物形态的重要因素.环境 Rh 的氯离子络合物$[RhCl_6]^{3-}$只出现在强酸条件下,并且溶液碱性越强,Rh 越倾向于与 OH^-配体络合,而 PGEs 的 M-H_nS^{n-2}型配合物主要形成于酸性环境中,M-OH 形成于碱性环境中,M-Cl 则可广泛存在于各种理化条件下[30-33].

实际海水中,pH 显碱性不利于 M-H_nS^{n-2}、M-NH_3配合物的形成,并且无机阴离子配体 Cl^-、OH^-的含量要比 $H_2S/HS^-/S^{2-}/NH_3$等大得多,所以海水中 PGEs 的络合形态应以 M-Cl、M-Cl-OH 两种类型络合物为主,即:$[PdCl_3OH^{2-}]/[PdCl_4^{2-}]$和$[PtCl_3OH^{2-}]/[PtCl_4^{2-}]$,而 Rh 主要为 OH 的配合物:$Rh(OH)_3^{3-n}$($n=3\sim6$),但 Rh 的类似研究很少,无法确定 n 值.

1.3 与溶解性有机质的络合

海水的溶解有机质是一类复杂的有机混合物,由腐殖质和一些活跃的生化组分(碳水化合物、类固醇、乙醇、氨基酸、烃类、脂肪酸)组成.由于此类物质的给电子特性,其可以与 PGEs 形成有机络合物.但溶解性有机质组分的复杂性,导致无法确定与海水中 PGEs 络合的主导功能组分,并且这方面的研究也较少,因此本节仅对已知溶解性有机质组分对 PGEs 络合物生物地球化学行为(如憎水性、生物利用性、迁移等)的影响做初步讨论[25].

PGEs 在不同质量溶解性有机质(以 1 kDa 分界)中的分配不同,如 Pt 倾向于与小分子有机质(< 1 kDa)结合,而 Rh 倾向于与大分子有机质(>1 kDa)结合[22].海水中已知的大分子溶解性有机质有腐殖酸、富里酸、腐殖质等,可以与 PGEs 形成稳定的络合物.Cobelo-Garcia[34]发现,水体中的腐殖酸与 Rh 最终形成两种稳定络合物,但动力学时间很长(约 15 d),络合过程复杂,作用机理不明确.通过热力学计算和模拟试验发现,这个络合过程控制了 Rh 在溶解性有机物丰富的水体中的地球化学行为.Zimmermann 等[35]发现,大分子有机质(腐殖质、胆汁酸)可以改变 PGEs 络合物的憎水性,从而引起 PGEs 在不同介质中的迁移.如 Pt、Pd 可以与腐殖质形成亲脂性有机络合物,增加 Pt、Pd 络合物的憎水性,导致其向辛醇相迁移;但对 Rh 在水-辛醇相中的迁移影响不大,这可能是由于 Rh 没有形成亲脂性络合物或者产生了沉淀.另外,大分子有机质还可以改变铂族元素的生物利用性.Sures 等[11]发现,大分子有机质促进了斑马贻贝对 Pt、Rh 的生物利用性,但却阻碍了对 Pd 的利用,并且分子质量越小,促进效果越大.这可能与 PGEs 与有机质形成的分子大小有关,与小分子有机质形成的络合物分子较小,更容易被生物利用;对 Pd 的阻碍,则是形成了不溶于水的沉淀,导致 Pd 向沉积物或者颗粒物中迁移,降低了生物利用性.

海水中常见的一些简单有机物(如水杨酸、氨基酸),也会影响 PGEs 的生物地球化学行为.如硫代水杨酸和蛋氨酸增加了 Pt 的水溶性;Pd 与草酸形成的耐盐络合物,增加了海水中 $Pd(OH)_2(s)$的溶解性[15]等.但有时这种影响又不明显,在近岸河口区,Pt、Pd、Rh 的有机络合物憎水性顺序为 Pd>Pt>Rh,但水体中的含量顺序却为 Pd>Pt>Rh,而颗粒物中 PGEs 的浓度大小则恰好相反,溶解性有机质浓度与铂族元素在海水中的分布没有明显关系[36].因此,海水中溶解性有机质与铂族元素之间的关系不能仅考虑单一因素的影响,海水中的理化条件也

是重要的影响因素.

1.4　海水中铂族元素赋存形态的影响因素

海水中 PGEs 赋存形态不仅与配体有关,还与海水的理化参数(如 pH、盐度等)有关.pH 主要影响铂族元素络合形态之间的转化.Cobelo-Garcia 等[36]发现,不同 pH 条件下,Pt、Pd、Rh 在海水中的行为有很大差异:pH 在 7.5 左右, Pd、Pt 在海水中的络合物以 M-Cl 为主;而在 pH>8 的偏碱性条件下,Pd、Pt 出现了 M-Cl-OH 型配合物;Rh(Ⅲ)则形成一种络合物沉淀,并且随盐度的增加,沉淀增加,沉淀形态为 $Rh(OH)_3$.对于 Pt、Pd,pH 越低,其无机络合物越趋向于形成单一的 MCl_4^{2-},而 pH 越高,络合物则倾向于形成复合配合物 $MCl_{4-n}(OH)_n^{2-}$;而对 Rh 的影响则为:pH 越高,越易形成沉淀;pH 越低,溶解性越高[37].

盐度则通过影响 PGEs 的形态甚至价态,改变 PGEs 在颗粒物-海水-沉积物中的迁移.有研究报道:河口区水体的颗粒物中,Rh 的含量为 62%~80%,远高于水体中的含量(17%);而 Pt 则相反,约 50%存在于颗粒物中,50%留在水体中; Pd 则为 80%存在于水相中,仅有 20%迁移到颗粒物中[36-37].随着盐度发生变化,PGEs 在颗粒物-水中的分配也发生变化.盐度增加,颗粒物中 Rh 和 Pd 的含量增加,但 Pt 却减小.随盐度的增加,Pd 形成了憎水性更强的络合物,促进了其向沉积物和颗粒物上的迁移.Rh 形成的盐导型沉淀则易被吸附在颗粒物上.Pt 则因出现价态变化,形成了更易溶解的配合物:随盐度增加,二价 Pt 发生如下反应:$PtCl_4^{2-} + Cl^- + H^+ + 1/2\ O_2 \Leftrightarrow PtCl_5(OH)^{2-}$,配合物转化为更易溶解且结构复杂的 $PtCl_5(OH)^{2-}$,导致 Pt 易留存于高盐度水体中[23].

大洋的理化环境稳定,PGEs 在大洋中的赋存形态也相对稳定;而近岸河口以及海湾区域,受人类活动以及地表径流冲淡作用影响较大,海水的盐度、pH、溶解性有机质、配体的种类等都有较大变化,因此 PGEs 的形态会出现相对剧烈的变化.这种变化不仅影响 PGEs 的迁移转化,更会影响 PGEs 生态风险.因此,海水中铂族元素的赋存形态研究意义重大,但该研究仍受到超低含量和分析方法的限制.而螯合树脂针对不同配体结构的吸附差异以及对海水中铂族元素的高选择性,为克服超低含量和分离 PGEs 的不同形态提供了新的思路.

2　螯合吸附海水中铂族元素的机理

螯合树脂对 PGEs 的选择性吸附,主要利用螯合基团与元素之间的强配位作用.不同螯合基团对 PGEs 不同配体结构的螯合强度不同,有些螯合树脂只能识别或者吸附一种配体结构[38-39].Bertine 等[18]利用 AG-1×8 和 Dowex-50 树脂吸附海水中溶解态的 Rh 时发现:当海水保持原 pH(8.1~8.2)时,并不做任何处理时,两种树脂只能富集 Rh 总溶解态的 10%~15%,不考虑 Rh 在海水中的沉淀损失,仍约有 50%的 Rh 不被吸附.当海水 pH 调至强酸时,AG-1×8能吸附 85%以上的 Rh,并且两种树脂对 Rh 有良好的回收率(>90%).而另一种螯合树脂 PA1,在类海水环境 pH 下,可以富集 Rh 总溶解态的 60%,但纯水中却只能富集 40%[38].这种差异性很有可能与 PGEs 的络合形态有关,在不同 pH 以及不同配体条件下,PGEs 的络合形态不同,从而引起同一种树脂或者不同种树脂,对 PGEs 同一或不同络合形态的吸附差异.这种差异性,可以为分离海水中不同形态的 PGEs 及确定各形态含量提供帮助.同时,螯合树脂富集铂族元素具有操作简单、污染少等优点,是一个有效的研究方向.但类似的研究十分缺乏,因此有必要对螯合树脂吸附铂族元素的机理进行讨论.

2.1　官能团结构对吸附的影响

螯合树脂官能团的化学结构决定螯合树脂对 PGEs 不同形态的吸附能力.Xiao 等[39]发现,同一结构不同官能团的螯合树脂 UiO-66-X (X = NH_2, H, NO_2, O-Me, F),对 $PtCl_4^{2-}$吸附能力不同;-NH_2型化合物对 Pt(Ⅱ)的吸附速率最快,吸附量最大,选择性最高.而 De Stefano 等[40]发现,不同螯合剂对 Pd-OH和 Pd-Br 型配合物的吸附也不同,吸附能力大小为:三亚乙基四胺六乙酸>二乙烯二胺五乙酸>乙二胺四乙酸>乙二胺丁二酸>氨三乙酸.从结构上看,5 种螯合剂有共同的结构特征,即 N 原子为主链结构,都连接有-COOH,并且 N 原子和-COOH 数量与螯合剂对 Pd(Ⅱ)配合物的吸附能力成正比,而 N 和-COOH 越多,螯合剂越趋于形成环状结构,因此环状结构有助于螯合剂对 Pd(Ⅱ)配合物吸附.带环形螯合树脂可以在接近海水的 pH 条件下,实现对铂族元素的快速富集,尤其是带有环形胺和羧基臂的官能团的树脂,其中多聚大环为吸附 Pd(Ⅱ)提供了均匀的表面,大环上的环形胺基中的与羧基中的=O 协同捕捉溶液中的 Pd(Ⅱ),环形数量越多,吸附能力越强[41].带有 N-P、N-O 官能团的络合树脂对

Pd(Ⅱ)的吸附则出现了另外的特征[42]:吸附稳定常数没有随着 N-P 环的增加而出现明显变化;主链结构相同时,螯合剂的吸附能力为含-COOH 官能团优于含-PO_4^{3-}官能团.因此,官能团中 N 原子和-COOH决定了螯合剂对 Pd(Ⅱ)的吸附,越趋向于成环,吸附能力越强.

2.2 共存离子的竞争吸附

溶液中共存离子可以降低螯合树脂对 PGEs 的吸附性能.Lin 等[43]利用带硫脲官能团的螯合树脂吸附 PGEs 时发现,加入干扰离子 Cu^{2+}后,树脂对 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)的吸附率下降:Pt(Ⅳ)的吸附率由 93%降至 52%;Pd(Ⅱ)影响稍小,吸附率由 99%降至 86%.Kaur 等[44]研究 2-噻吩甲醛-3-胺苯硫脲对 Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)和 Pd(Ⅱ)的吸附时发现,树脂对 4 种元素的单独吸附量,大于共存时的吸附量.共存离子对树脂吸附 PGEs 产生了影响,这与过渡金属元素的自身结构有关.过渡金属元素外层空轨道较多,同价态金属之间可能会形成相似的络合物结构,例如元素 Cd(Ⅱ)和 Pt(Ⅱ)都可以形成 MCl_n^{2-n}型结构,而有些螯合树脂的官能团,可能只针对某一种络合结构或者某一类金属进行识别,导致无法准确捕捉溶液中的不同元素,从而引起树脂对铂族元素吸附能力的变化.另外,树脂对溶液中其他元素如 C、O、Si、Ca、K、Fe 等的吸附,可以导致螯合树脂对PGEs吸附能力的下降,如吸附了 C、O,导致负电性增加,排斥负电络合物;吸附了链式小分子-COOH 结构,导致结构变大,排斥 PGEs 的复杂络合形态等[44].

2.3 pH 值的影响

pH 不但影响了 PGEs 形态,还影响了螯合基团对 PGEs 的选择性.以乙二胺四乙酸(ETDA)为例,在 pH 为 6,Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}等多种离子共存的 Cl^-溶液中,螯合剂更倾向于与 Pd 发生络合作用,并且 pH 越小,Pd-Cl 型络合物的稳定常数越大,ETDA 越容易吸附 Pd[40-42].并且溶液中 H^+和 Cl^-的浓度变化也引起了树脂对铂族元素的吸附差异,当盐酸浓度为 0.1 mol·L^{-1}时,Rh 形成了稳定的 Rh-Cl-OH 络合物,但此时树脂对 Rh 的吸附率低于 4%,甚至有些树脂不吸附 Rh;而当盐酸浓度高于 0.1 mol·L^{-1}时,Rh 的配合物转化为 Rh-Cl,树脂开始吸附 Rh(Ⅲ),随着盐酸浓度增加,Rh-Cl 型络合物越稳定,树脂对 Rh 的吸附量也逐渐增加.Pt(Ⅳ)的结果恰好相反,随着盐酸浓度的增加,树脂对 Pt(Ⅳ)的吸附量逐渐下降,在 0.1 mol·L^{-1}时,吸附量最大,5 mol·L^{-1}时吸附量最小.这可能是 pH 越大,Rh 的络合态越不易被树脂吸附;而 Pt 则随着 pH 变大,形成了有利于吸附的络合物形态.并且 pH 还影响螯合树脂的表面吸附位点,如 pH 增大,改变树脂表面负电性增强,从而导致树脂对负电配体结构的排斥.

通过螯合剂吸附 PGEs 的机理讨论可以发现,螯合过程受到螯合剂结构、共存离子、溶液 pH 值、铂族元素络合物形态等多因素影响.常规海水条件下,铂族元素存在着不同形态的配合物,而用于吸附的螯合树脂可能只对一种结构的络合物存在高效吸附;并且海水中其他元素可能占据树脂的吸附位点,与铂族元素形成竞争,引起吸附性能下降.因此,针对不同的研究内容应选择不同的螯合树脂和吸附条件,如测定 PGEs 在海水中的总溶解态,只需调整溶液 pH 使铂族元素络合物保持最易被吸附的形态;而对于确定 PGEs 在海水中的形态以及各形态的含量,则利用螯合树脂对 PGEs 不同形态的吸附差异来解决.

3 螯合树脂对海水中铂族元素富集的研究进展

螯合树脂所带官能团是与铂族元素产生配位作用的功能部分,官能团决定螯合树脂对铂族元素的吸附能力和选择性[41-44].本文对 3 种常用于富集铂族元素的螯合树脂(官能团含氮、硫、氮-硫型螯合树脂)进行讨论[41],以期找到一种或者一类更优异的螯合树脂.

3.1 含氮型螯合树脂

含氮型螯合树脂对铂族元素吸附量一般很大,因此常用于铂族元素的富集[45].Bai 等[46]利用含氮类大环聚醚官能团的螯合树脂吸附 Pd 时发现:$[Pd(NO_3)_4]^{2-}$与树脂(L)以及溶液中的 H^+共同作用,形成了$[(H^+L)_2(Pd(NO_3)_4)]^{2-}$或$[(H^+L)(Pd(NO_3)_4)(H^+)]$型的螯合物,可以有效地捕捉溶液中的 Pd.Zavoiura 等[47]利用三氨丙基改性螯合树脂富集海水中的 Pt 时发现,氮原子含量及所形成的结构对树脂吸附铂族元素的影响很大,N 原子含量越大,越有成环趋势,吸附性能越优良.带环和不带环的含氮树脂对铂族元素的吸附能力差异性很大.例如,聚胺不带环的螯合树脂在多离子共存时,对 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)表现出了选择性,但选择性只有在强酸条件和短吸附时间内才能实现,适用范围较窄[43].由表 2 可以发现,带有环结构螯合树脂,富集倍数更高,吸附性能更优良.

表 2　不同类型含氮型螯合树脂对 PGEs 富集倍数
Table 2　Enrichment factor of platinum group elements by different types of nitrogen-containing chelate resin

官能团 Functional group	元素 Element	富集倍数 Enrichment factor	文献 Reference
聚苯胺带环 Polyaniline-ring	Pd	125	[45]
聚胺不带环 Polyaniline-no ring	Pt、Pd	20	[48]
以-N 连接的大环平面结构 Large ring planar structure with N	Pd	313	[49]
丙烯基二硝基苯基不带环 Propylene dinitrophenyl without ring	Ru	50	[50]

通过红外表征饱合吸附 Pt 的聚氨基甲酸-聚氨酯型螯合树脂时发现,Pt-O、Pt-N 的吸收明显增加,吸附应由-N、-O 决定.试验还发现,pH 越低,吸附量越大,通过电位表征发现,pH 越低,树脂表面质子化的氧原子和氮原子量越大.因此,含氮螯合树脂主要通过 H^+、M-O 和 M-N 之间的作用实现对 PGEs 的吸附,螯合作用和离子缔合效应是树脂吸附 Pt 的最主要机理[50].并且 N 原子越容易成环,环状结构越多,树脂对 PGEs 的吸附量越大,因此含氮螯合树脂通常对 PGEs 有较高的吸附量.

3.2　含硫型螯合树脂

铂族元素的含硫络合态比较稳定,一般含硫型螯合树脂对铂族元素都有较强的选择性.Zhang 等[51]利用脒基硫脲改性的硅胶树脂富集 Pd 时发现,当 5 种干扰离子(Cu、Fe、Co、Ni、Cr)存在且浓度较高时,树脂仍对 Pd 表现出高选择性,在强酸条件下树脂对 Pd 的选择性最高,方法检测限为 17 ng·L^{-1}.由表 3 可以发现,含硫的螯合树脂对干扰离子的耐受程度很高,即使干扰离子浓度达到铂族元素的 10^5 倍,螯合树脂仍然对铂族元素有较高的回收率,这与含硫官能团有关.螯合基团上的-S 可以与铂族元素形成稳定的配合作用,一个-S 对应一个吸附位点,多个-S 臂与铂族元素形成网状结构,牢牢地将铂族元素固定在螯合树脂上;而共存离子与-S 之间的螯合作用要小于 PGEs,从而导致含硫型螯合树脂对铂族元素有很高的选择性[51].另外,pH 还会影响含硫螯合树脂的应用.H^+ 浓度越大,-S 表面质子化程度增大,树脂活性增加;而在弱酸和碱性环境中,PGEs 与含硫树脂之间的配合物作用很弱,容易发生水解,因此含硫树脂多在强酸环境中应用.但树脂的吸附量有时会低于含氮型螯合树脂[54].

表 3　干扰离子存在时含硫型螯合树脂对铂族元素回收率
Table 3　Recovery of platinum group elements by sulfur-containing resin in the presence of interfering ion

官能团 Functional group	元素 Element	干扰离子 Interference ion	干扰倍数 Interference factor	回收率 Recovery (%)	文献 Reference
脒基 Amidino	Pd	Ni,Cr	$>10^3$	98.7~100.6	[51]
巯基 Mercapto	Pd,Pt,Pd	Co,Mn	10~200	89~99	[52]
		Na,K,Cl	10^5	84~118	[53]
含硫芳香烃基 Sulfur-aromatic	Pt,Pd	Al,Y	10~200	87.2~93.4	[54]

3.3　含氮-硫型螯合树脂

官能团含氮-硫两种元素的螯合树脂也是常用于富集铂族元素的一种介质[55-56].Mladenova 等[57]利用一种半胱氨酸改性的含氮硫基团的螯合树脂,对海水中的 Pt、Pd 进行了富集.富集试验发现,Pt、Pd 两种元素的回收率可以达到 98%~104% 和 97%~101%,检测限为 0.03 和 0.06 μg·L^{-1}.而 Rofouei 等[58]得到了更优的结果,利用 2-氨基-5-巯基-1,3,4 噻二唑改性的螯合树脂,对 Pt 表现出较高的吸附容量,达到 169 mg·g^{-1},对自然水体中的 PGEs 的检测限可达到 0.006 ng·L^{-1}.Cetin 等[59]报道了一种带有甲基丙酰胺和丙磺酸两种官能团的螯合树脂对 Pd(Ⅱ)的高选择性:富集的最优 pH 范围仍然为酸性,因为碱性条件下 Pd(Ⅱ)易形成 $Pd(OH)_2(s)$ 沉淀,无法被吸附;在海水条件下,树脂对 Pd 的回收率可以达到 96%~102%.Hoshi 等[60]利用二氨基脲改性得到了一种氮-硫混合型螯合树脂,并将其应用于多离子共存下 PGEs 的吸附,反应在酸性条件下进行,pH 值在 0~5 时,树脂的吸附量十分稳定,当 pH>5 时,树脂对 Pt、Pd 的吸附量开始减小.

由表 4 发现,相较于单一含氮型或者含硫型树脂,含氮-硫型螯合树脂对 PGEs 的富集既表现出优良的回收率,又有较宽的pH适用范围,因此应用时

表 4　不同类型树脂对 PGEs 的回收率及适用 pH
Table 4　Recovery of PGEs from different types of resins and applicable pH

树脂类型 Type of resin	pH	回收率 Recovery	文献 Reference
含氮型 Nitrogen type	<1	>90%	[46-47]
含硫型 Sulfur type	<1	≥99%	[51-52]
含氮-硫型 Nitrogen-sulfur type	2.5~8	≥95%	[58-59]

可不调节 pH 直接富集海水环境中的 PGEs(另外,文中螯合树脂吸附的铂族元素是利用淋洗液洗脱,回收率大部分在 90%~120%,因此本文不再单独讨论铂族元素在螯合树脂上的解吸),这对研究实际条件下海水中 PGEs 的形态和含量意义重大,是一种应用前景广阔的螯合树脂.

4 结论与展望

海水环境中,PGEs 主要以络合态存在,一部分为无机络合态,一部分为有机络合态.无机络合态中,Pd、Pt 以 $[PdCl_3OH^{2-}]$/$[PdCl_4^{2-}]$ 和 $[PtCl_3OH^{2-}]$/$[PtCl_4^{2-}]$ 为主,且比例近于恒定.而 Rh 的无机络合态,一部分形成沉淀被海水中的颗粒物吸附,另一部分则发生水解以 $Rh(OH)_n^{3-n}$($n=4$, 5,6)存在.有机络合态由于受到溶解性有机质复杂组成的影响,无法对其结构给出准确判断.海水中的理化参数 pH、盐度、溶解性有机质等影响了 PGEs 的络合形态,盐度能增加部分 PGEs 的憎水性,导致沉淀;溶解性有机质可使 PGEs 的溶解性增加,但这方面的机理仍不明确,尤其在实际环境中.pH 将改变络合物形态,引起铂族元素的迁移和转化,但作用机理仍不能确定.

螯合树脂对不同络合形态的吸附差异,为分离不同形态的 PGEs 提供了可能.这种可能是依靠树脂的螯合臂和吸附位点与铂族元素之间发生强络合作用和离子交换作用来实现.但这种应用较少,虽然有前景,但仍需深入研究.

常用于富集 PGEs 的螯合树脂中,含氮型螯合树脂对铂族元素的吸附量通常较大,含硫型螯合树脂对铂族元素的选择性较强;两种树脂的最优 pH 范围都在强酸条件下;而含氮-硫型螯合树脂对 PGEs既有较大吸附,又能实现高选择性,且 pH 适用范围很广,可在海水 pH 范围内直接实现对 PGEs 的富集,是一种可以用于研究实际条件下海水中 PGEs 的理想树脂.

参考文献

[1] Matthey J. Precious Metals Management. PGM Market Report November 2015. [EB/OL]. (2015-05) [2016-02-20]. http://www.platinum.matthey.com

[2] Vyas N, Turner A, Sewel G. Platinum-based anticancer drugs in waste waters of a major UK hospital and predicted concentrations in recipient surface waters. *Science of the Total Environment*, 2014, **493**: 324-329

[3] Dubiella-Jackowska A, Kudak B, Polkowska Z, *et al*. Environmental fate of traffic-derived platinum group metals. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2009, **39**: 251-271

[4] Sen IS, Peucker-Ehrenbrink B. Anthropogenic disturbance of element cycles at the Earth's surface. *Environment Science & Technology*, 2012, **46**: 8601-8609

[5] Li W-X (李文学), Chen T-B (陈同斌). Physiological and molecular biological mechanisms of heavy metal absorption and accumulation in hyperaccumulators. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2003, **14** (4): 627-631 (in Chinese)

[6] Li P-M (李培苗), Gao X-L (高学鲁). Migration and transformation of anthropogenic platinum group elements in environment: Areview. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2012, **23**(12): 514-525 (in Chinese)

[7] Wu F-B (邬飞波), Zhang G-P (张国平). Phytochelatin and its function in heavy metal tolerance of higer plants. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2003, **14**(4): 632-636 (in Chinese)

[8] Biesinger KE, Christensen GM. Effects of various metals on survival, growth, reproduction, and metabolism of Daphnia magna. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 1972, **29**: 1691-1700

[9] Ferreira Jr PF, Wolke RE. Acute toxicity of platinum to coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). *Marine Pollution Bulletin*, 1979, **10**: 79-83

[10] Shams L, Turner A, Millward GE, *et al*. Extra- and intra-cellular accumulation of platinum group elements by the marine microalga, *Chlorella stigmatophora*. *Water Research*, 2014, **50**: 432-440

[11] Sures B, Zimmermann S. Impact of humic substances on the aqueous solubility, uptake and bioaccumulation of platinum, palladium and rhodium in exposure studies with *Dreissena polymorpha*. *Environmental Pollution*, 2007, **146**: 444-451

[12] Turner A, Pedroso SS, Brown MT. Influence of salinity and humic substances on the uptake of trace metals by the marine macroalga, *Ulva lactuca*: Experimental observations and modelling using WHAM. *Marine Chemistry*, 2008, **110**: 176-184

[13] Maes S, Props R, Fitts J, *et al*. Platinum recovery from synthetic extreme environments by halophilic bacteria. *Environment Science & Technology*, 2016, **50**: 2619-2626

[14] Turner A, Lewis MS, Shams L, *et al*. Uptake of platinum group elements by the marine macroalga, Ulva lactuca. *Marine Chemistry*, 2007, **105**: 271-280

[15] Wood SA. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews*, 1996, **11**: 1-31

[16] Ojeda BC, Rojas SF. Determination of rhodium: Since the origins until today: ICP-OES and ICP-MS. *Talanta*, 2007, **71**: 1-12

[17] Dubiella-Jackowska A, Polkowska Z, Namiesnik J. Platinum group elements: Achallenge for environmental analytics. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2007, **16**: 329-345

[18] Bertine KK, Koide M, Goldberg ED. Comparative marine chemistries of some trivalent metals: Bismuth, rhodium and rare earth elements. *Marine Chemistry*, 1996, **53**: 89-100

[19] Chen M (陈　敏). Chemical Oceanography. Beijing: Ocean Press, 2009 (in Chinese)

[20] Li L (李　力), Wamg B-D (王宝栋). Current researches on trace metal speciation in seawater. *Marine Sciences* (海洋科学), 2013, **37**(1): 119-125 (in Chinese)

[21] Cosden JM, Byrne RH. Comparative geochemistries of Pd(Ⅱ) and Pt(Ⅱ): Formation of mixed hydroxychloro and chlorocarbonato-complexes in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **67**: 1331-1338

[22] Bertine KK, Vernonclark R. Elemental composition of the colloidal phase isolated by cross-flow filtration from coastal seawater samples. *Marine Chemistry*, 1996, **55**: 189-204

[23] Suzuki A, Obata H, Okubo A, *et al*. Precise determination of dissolved platinum in seawater of the Japan Sea, Sea of Okhotsk and western North Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 2014, **166**: 114-121

[24] Cobelo-Garcia A, Lopez-Sanchez DE, Schafer J, *et al*. Behavior and fluxes of Pt in the macrotidal Gironde Estuary (SW France). *Marine Chemistry*, 2014, **167**: 93-101

[25] Cobelo-Garcia A, Lopez-Sanchez DE, Almecija C. Behavior of platinum during estuarine mixing (Pontevedra Ria, NW Iberian Peninsula). *Marine Chemistry*, 2013, **150**: 11-18

[26] Mashio AS, Obata H, Tazoe H, *et al*. Dissolved platinum in rainwater, river water and seawater around Tokyo Bay and Otsuchi Bay in Japan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2016, **180**: 160-167

[27] Rosman KJR, Delaeter JR. Determination of Ag, Cd, Pb, Zn and Pd in sea-water by thermal-ionization isotope-dilution mass spectrometry. *Talanta*, 1982, **29**: 279-283

[28] Lee DS. Palladium and nickel in northeast Pacific waters. *Nature*, 1983, **305**: 47-48

[29] Gu S, Wang XP, Wei YZ, *et al*. Mechanism for nucleation and growth of electrochemical deposition of palladium (Ⅱ) on a platinum electrode in hydrochloric acid solution. *Science China Chemistry*, 2014, **57**: 755-762

[30] Mei Y, Etschmann B, Liu WH, *et al*. Palladium complexation in chloride- and bisulfide-rich fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, **161**: 128-145

[31] van Middlesworth JM, Wood SA. The stability of palladium (Ⅱ) hydroxide and hydroxy-chloride complexes: An experimental solubility study at 25-85 ℃ and 1 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63**: 1751-1765

[32] Colombo C, Oates CJ, Monhemius AJ, *et al*. Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **8**: 91-101

[33] Gerber WJ, Koch KR, Rohwer HE, *et al*. Separation and quantification of $[RhCl_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$ (n = 0-6) complexes, including stereoisomers, by means of ion-pair HPLC-ICP-MS. *Talanta*, 2010, **82**: 348-358

[34] Cobelo-Garcia A. Kinetic effects on the interactions of Rh (Ⅲ) with humic acids as determined using size-exclusion chromatography (SEC). *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**: 2330-2339

[35] Zimmermann S, Menzel CM, Stüben D, *et al*. Lipid solubility of the platinum group metals Pt, Pd and Rh independence on the presence of complexing agents. *Environmental Pollution*, 2003, **124**: 1-5

[36] Cobelo-Garcia A, Turner A, Millward GE. Fractionation and reactivity of platinum group elements during estuarine mixing. *Environment Science & Technology*, 2008, **42**: 1096-1101

[37] Turner A, Wu KT. Removal of platinum group elements in an estuarine turbidity maximum. *Marine Chemistry*, 2007, **107**: 295-307

[38] Sohrin Y, Urushihara S, Nakatsuka S, *et al*. Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. *Analytical Chemistry*, 2008, **80**: 6267-6273

[39] Xiao CX, Goh TW, Brashler K. *In situ* Xray absorption spectroscopy studies of kinetic interaction between platinum(Ⅱ) ions and UiO-66 series metal-organic frameworks. *Journal of Physical Chemistry B*, 2014, **118**: 14168-14176

[40] De Stefano C, Gianguzza A, Pettignano A, *et al*. Palladium(Ⅱ) complexes of aminopolycarboxylic ligands in aqueous solution. *Journal of Chemical and Engineering data*, 2011, **56**: 4759-4771

[41] Wu F, Ye G, Yi R, *et al*. Novel polyazamacrocyclic receptor decorated core-shell superparamagnetic microspheres for selective binding and magnetic enrichment of palladium: Synthesis, adsorptive behavior and coordination mechanism. *Dalton Transactions*, 2016, **45**: 9553-9564

[42] De Stefano C, Lando G, Pettignano A, *et al*. Sequestering ability of aminopolycarboxylic (APCs) and aminopolyphosphonic (APPs) ligands toward palladium (Ⅱ) in aqueous solution. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2014, **59**: 1970-1983

[43] Lin TL, Lien HL. Effective and selective recovery of precious metals by thiourea modified magnetic nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, **14**: 9834-9847

[44] Kaur V, Aulakh JS, Malik AK. A new approach for simultaneous determination of Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Cu(Ⅱ) and Pd(Ⅱ) using 2-thiophenaldehyde-3-thiosemicarbazone as reagent by solid phase microextraction high performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 2007, **603**: 44-50

[45] Krishna MVB, Ranjit M, Chandrasekaran K. On-line preconcentration and recovery of palladium from waters

using polyaniline (PAN1) loaded in mini-column and determination by ICP-MS; elimination of spectral interferences. *Talanta*, 2009, **79**: 1454-1463

[46] Bai FF, Ye G, Chen GJ, *et al*. Highly selective recovery of palladium by a new silica-based adsorbent functionalized with macrocyclic ligand. *Separation and Purification Technology*, 2013, **106**: 38-46

[47] Zavoiura O, Zaporozhets O, Volovenko O, *et al*. Silica-coated magnetite nanoparticles modified with 3-aminopropyl groups for solid-phase extraction of Pd(Ⅱ) ions from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology*, 2015, **33**: 297-306

[48] Liu XL, He M, Chen BB, *et al*. Polymer monolithic capillary microextraction on-line coupled with inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of trace Au and Pd in biological samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, **101**: 254-260

[49] Tashakkori P, Bozkurt SS, Merdivan M, *et al*. Separation and preconcentration of palladium using benzoylthiourea immobilized on a cationic surfactant coated silica gel. *Analytical Methods*, 2012, **4**: 4135-4139

[50] Chang XJ, Su QQ, Liang DY, *et al*. Efficiency and application of poly (acryldinitrophenylamidrazone-dinitroacrylphenylhydrazine) chelating fiber for preconcentrating and separating trace Au(Ⅲ), Ru(Ⅲ), In(Ⅲ), Bi(Ⅲ), Zr(Ⅳ), V(Ⅴ), Ga(Ⅲ) and Ti(Ⅳ) from solution samples. *Talanta*, 2002, **57**: 253-261

[51] Zhang SM, Pu QH, Liu P, *et al*. Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation. *Analytica Chimica Acta*, 2002, **452**: 223-230

[52] Iglesias M, Antico E, Salvado V. On-line determination of trace levels of palladium by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2013, **59**: 651-657

[53] Li Y, Huang YF, Jiang Y, *et al*. Displacement solid-phase extraction on mercapto-functionalized magnetite microspheres for inductively coupled plasma mass spectrometric determination of trace noble metals. *Analytica Chimica Acta*, 2011, **692**: 42-49

[54] Gandhi MR, Yamada M, Kondo Y, *et al*. p-Sulfonatothiacalix[6]arene-impregnated resins for the sorption of platinum group metals and effective separation of palladium from automotive catalyst residue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **30**: 20-28

[55] Fornieles AC, Torres AGD, Alonso VE, *et al*. Simultaneous determination of traces of Pt, Pd, and Ir by SPE-ICP-OES. Test for chemical vapor generation. *Microchemical Journal*, 2016, **124**: 82-89

[56] Rojas FS, Ojeda CB, Pavon JMC. Automated on-line separation preconcentration system for palladium determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry and its application to palladium determination in environmental and food samples. *Talanta*, 2006, **70**: 979-983

[57] Mladenova E, Dakova I, Karadjova I, *et al*. Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples. *Microchemical Journal*, 2012, **101**: 59-64

[58] Rofouei MK, Amiri N, Ghasemi JB. Application of multivariate optimization procedures for preconcentration and determination of Au(Ⅲ) and Pt(Ⅳ) in aqueous samples with graphene oxide by X-ray fluorescence spectrometry. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, **187**: 2-15

[59] Cetin T, Tokalioglu S, Ulgen A, *et al*. Synthesis/characterization of a new chelating resin and on-line solid phase extraction for the determination of Ag(Ⅰ) and Pd(Ⅱ) from water, cream, anode slime and converter samples by flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2012, **105**: 340-346

[60] Hoshi S, Higashihara K, Suzuki M, *et al*. Simultaneous determination of platinum(Ⅱ) and palladium(Ⅱ) by reversed phase high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection after collection on and elution from resin coated with dimethylglyoxal bis(4-phenyl-3-thisomicarbazone). *Talanta*, 1997, **44**: 571-579

作者简介 刘 凯, 男, 1986 年生, 硕士研究生. 主要从事近海污染过程模拟研究. E-mail: kliu@yic.ac.cn

责任编辑 肖 红

刘凯, 高学鲁, 李力. 海水中痕量铂族元素的赋存形态及螯合树脂富集研究进展. 应用生态学报, 2017, **28**(10): 3424-3432
Liu K, Gao X-L, Li L. Advances in trace platinum group elements speciation and preconcentration of chelate resins in seawater. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2017, **28**(10): 3424-3432 (in Chinese)