

# 聚氨酯泡沫分离-ICP-AES 测定混合铅锌精矿中铊含量\*

## Determination of Thallium in Lead and Zinc Concentrate by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric with Polyurethane Foam Adsorption

罗明贵, 黎香荣\*\*, 何昭森, 苏伟康

LUO Minggui, LI Xiangrong, HE Zhaosen, SU Weikang

(广西防城港出入境检验检疫局, 广西防城港 538001)

(Fangchenggang Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Fangchenggang, Guangxi, 538001, China)

**摘要:**【目的】利用聚氨酯泡沫分离富集, 建立电感耦合等离子体原子发射光谱法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric, ICP-AES)测定混合铅锌精矿中铊含量的方法。【方法】样品经混合酸(HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)缓慢溶解后, 用聚氨酯泡沫分离富集, 并在 HNO<sub>3</sub> 溶液中解脱, 用 ICP-AES 法测定其中的 Tl 含量。【结果】通过分离富集法将基体分离, 消除了基体效应和共存元素间的谱线干扰, 降低了方法的检出限。实验表明, 建立的方法线性良好, 相关系数为 0.999 1, 方法的检出限为 0.12 mg/L, 方法加标回收率为 96.0%~106.0%, 相对标准偏差小于 5%。【结论】测定的结果准确可靠, 能满足混合铅锌精矿中铊含量的测定需求。

**关键词:** 电感耦合等离子体原子发射光谱 铅锌精矿 铊 聚氨酯泡沫吸附

**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2017)02-0127-07

**Abstract:**【Objective】The method for the determination of trace Thallium in Lead and Zinc concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometric (ICP-AES) with polyurethane foam adsorption was developed.【Methods】The samples of Lead and Zinc concentrate were digested by the mixed acid system of HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The Tl was adsorbed by polyurethane foam and determined by ICP-AES.【Results】The interference of the matrix effect was eliminated with polyurethane foam adsorption and the detection limit of the method was reduced. The linearity of the method was well and the correlation coefficients of calibration curves was 0.999 1. The detection limits of the method was 0.12 mg/L, the recovery was 96.0% - 106.0%. The result of precision test showed that RSD ( $n=11$ ) was less than 5%.【Conclusion】The results are accurate and reliable, and the method can meet the requirement of determination of Thallium content in Lead and Zinc concentrate.

**Key words:** inductively coupled plasma atomic emission spectrometric, Lead and Zinc concentrate, Thallium, polyurethane foam adsorption

收稿日期: 2017-01-10

修回日期: 2017-04-14

作者简介: 罗明贵(1966—), 男, 高级工程师, 主要从事矿产品检验研究。

\* 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科能 14123006-17)资助。

\*\* 通信作者: 黎香荣(1979—), 女, 高级工程师, 主要从事矿产品检验研究, E-mail: lixiangrong110@163.com。

## 0 引言

**【研究意义】**铊是典型的有毒金属,一价和三价化合物都是有毒性的。铊主要来源于湿法炼锌的铜镉渣,硫化铜、铅、锌矿的焙烧烟尘,硫酸生产的烟尘等。由于 Tl 的危害大,日益受到重视。近年来,为从源头上对铊进行监控,需要对冶炼原料中铊的含量进行检测,而目前相关的检测方法相对缺乏,所以建立矿产品中铊含量测定的方法很有必要。**【前人研究进展】**铊的测定主要有分光光度法<sup>[1-2]</sup>、电化学法<sup>[2]</sup>、原子吸收法(石墨炉法)<sup>[2-11]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)<sup>[12]</sup>以及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[12-16]</sup>和滴定法<sup>[17]</sup>。由于冶炼原料中铊的含量较低,采用石墨炉原子吸收法和 ICP-MS 法测定的方法较多,但是 ICP-MS 价格昂贵,普及率低;如果直接采用原子吸收法(石墨炉法)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)进行检测,下限又不如 ICP-MS 低,不能满足对痕量 Tl 的检测需求。**【本研究切入点】**混合铅锌精矿是伴生有其他金属矿物的一种多金属矿物,基体复杂,现有方法对铊元素测定的干扰较多。利用聚氨酯泡沫对铊进行分离富集,既可消除基体和杂质元素的干扰,又可同时降低方法的检出限,无需昂贵的 ICP-MS,借助 ICP-AES 便可进行。**【拟解决的关键问题】**研究利用聚氨酯泡沫对混合铅锌精矿中的铊进行分离富集时,基体和共存元素对吸附的影响,吸附的最佳条件和解脱吸附的最佳条件,以及 ICP-AES 测定铊的最佳仪器条件,最终研究出一种混合铅锌精矿中铊的测定方法,并通过加标回收对方法进行验证。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub> 均为优级纯, HF 为分析纯,实验用水为去离子水。

盐酸硝酸混合溶液:分别量取 30 mL HCl、20 mL HNO<sub>3</sub> 和 40 mL H<sub>2</sub>O,混匀,用时现配。

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+1)溶液:硫酸(ρ1.84)与蒸馏水按体积比 1:1 混合。

铁盐溶液[C(Fe<sup>3+</sup>)=50 mg/mL]:称取 242.5 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于 1 000 mL 容量瓶中,加入盐酸硝酸混合溶液 30 mL,以水溶解并定容至刻度,摇匀,备用。

聚氨酯泡沫:30 mm×30 mm×1 mm,大约重 0.3 g 至 0.4 g,在 10%的盐酸溶液中煮沸 30 min,

洗净,待用。

Tl 标准储备溶液:1 000 μg/mL(市售,国家钢铁材料测试中心研制)。

校准溶液的配制:在 6 个容量瓶中分别加入 30 mL 盐酸硝酸混合溶液,按照下列浓度配制校准溶液,标准工作曲线铊的浓度分别为 0.00 μg/mL、0.20 μg/mL、0.40 μg/mL、1.00 μg/mL、2.50 μg/mL、5.00 μg/mL。

### 1.2 主要仪器及工作条件

调速振荡器;SS-Milli-Q Academic 型超纯水发生器(美国密理博 Millipore 公司);2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkinelmer 公司)。

ICP-AES 工作条件:功率,1.3 kW;冷却气流量,1.5 L/min;辅助气流量,2 L/min;试液流量,1.5 mL/min;积分时间,2 s;观测方式,轴向;观测距离,15.0 mm。

### 1.3 方法

#### (1)具体测定方法

称取 0.1 g 至 0.5 g 试样,将试料置于 150 mL 宽口三角烧瓶中,加入适量溶样酸,盖上表面皿于电热板上低温加热;当溶样酸挥发近尽、残液失去流动性时取下冷却;吹洗杯壁并加入吸附介质适量,置于电热板上煮至澄清,取下,冷却。

加入适量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及铁盐溶液,加水至 100 mL,加入 1 块预先经水浸湿并排去气泡的聚氨酯泡沫,于振荡器中振荡 60 min,取出泡沫并反复挤压、冲洗、挤干,将聚氨酯泡沫置于盛有适量解脱介质的比色管中,沸水浴中加热 90 min,趁热取出泡沫,待溶液冷却至室温,摇匀,待测。

#### (2)溶样酸体系选择

考察分解硫化矿常用的 HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 和 HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 两种酸体系溶解样品的情况。

#### (3)吸附介质的选择

考察盐酸、硝酸、盐酸硝酸混合溶液的吸附效果。吸取 10 μg 和 100 μg 的铊(最后的测定体积为 25 mL,相当于理论浓度值分别为 0.40 μg/mL 和 4.00 μg/mL),分别加入 30 mL 不同的酸,按测定方法进行的操作,测定铊的浓度。

#### (4)解脱介质的选择

采用不同的解脱介质及不同体积的解脱介质对已知铊含量分别为 0.4 μg/mL 和 4.00 μg/mL 的溶液进行解脱试验,分别考察水、1% HNO<sub>3</sub> 作为解脱吸附的介质,以及不同体积的介质对解脱吸附效

果的影响,通过测定铈的回收率,确定最佳介质及用量。

(5)吸附与解脱条件的组合实验

将 18 个 150 mL 三角烧瓶分成两组,每组各 9 个,一组加入 10 μg 铈,一组加入 100 μg 铈(吸附解脱后的测定体积为 25 mL,相当于溶液中的理论浓度分别为 0.40 μg/mL 和 4.00 μg/mL),于 ICP-AES 上测定吸附解脱后的浓度。吸附解脱的考察因子为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Fe<sup>3+</sup> 的加入量,以及吸附振荡的时间和沸水浴解脱时间,每个因子考察 3 个水平,利用正交设计(L<sub>4</sub><sup>3</sup>)确定 9 组不同的组合条件,考察最佳组合条件(表 1)。

表 1 吸附解脱正交试验

Table 1 The orthogonal experiment of adsorption and desorption test

水平 Level	因素 Factor			
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Fe <sup>3+</sup> (mL)	振荡时间 Contact time (min)	水浴时间 Bath time (min)
1	1	1	20	30
2	2	2	40	60
3	3	3	60	90

(6)吸附干扰实验

根据混合铅锌精矿中常见的共存元素及含量情况,在已知铈含量分别为 0.4 μg/mL 和 4.00 μg/mL 的溶液中,通过定量加入共存元素的方式,测定溶液中铈含量,考察其对铈吸附的影响。

(7)谱线选择

按照仪器设定条件,分别用 Tl:190.801 nm、Tl:276.787 nm、Tl:351.924 nm 3 条分析谱线,测定铈浓度分别为 0.20 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL、4.00 μg/mL、10.0 μg/mL、20.0 μg/mL、50.0 μg/mL、100 μg/mL 时各谱线的强度,每个浓度点连续测定 11 次。

(8)线性范围和检出限

采用空白溶液和 6 个标准工作溶液按设定的仪

表 2 不同吸附介质下铈的吸附效果(μg/mL)

Table 2 Analytical results for different acid of adsorbent (μg/mL)

铈浓度 Concentration	测定值 Found			
	硝酸溶液 Nitric acid solution (V:V=1:1)	盐酸溶液 Hydrochloric acid solution (V:V=1:1)	盐酸硝酸混合溶液 Mixed solution of hydrochloric acid and nitric acid (V:V:V=3:1:4)	盐酸硝酸混合溶液 Mixed solution of hydrochloric acid and nitric acid (V:V:V=3:2:4)
0.40	0.34	0.39	0.38	0.38
4.00	2.81	3.80	3.80	3.77

器条件测定,以浓度为横坐标,强度为纵坐标绘制标准工作曲线。连续测定 11 份空白溶液,计算测定结果的标准偏差,并以 3 倍标准偏差计算方法的检出限。

(9)方法准确性试验

在实际样品中定量加入铈,通过测定铈的回收率,考察方法的准确性。

(10)方法精密度试验

对 4#~8# 样品分别进行 11 次独立测定,计算平均值和相对标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 溶样酸体系选择

混合铅锌精矿中以铅、锌为主,并含有硫、碳和二氧化硅等伴生物质。实验结果表明,由于有 HClO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的存在,两种酸体系对消除样品中的碳质效果都较理想,但有 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 存在的情况下,溶样时不易蒸干,虽然耗时,但可以有效地控制溶液的温度,避免铈的损耗;反之,无 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 存在时,溶液很容易蒸干烧结,并导致温度过高,最终导致铈的损失。故选取 12 mL HCl、4 mL HNO<sub>3</sub>、2 mL HClO<sub>4</sub>、1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+1) 为分解样品的酸体系。

上述溶样酸可以使样品溶解完全,且有效地分解样品中的碳质。如二氧化硅过高,可以加入 1~2 g NH<sub>4</sub>HF。实验结果表明,样品溶解后,残余少量的二氧化硅,不影响铈的吸附和测定。

2.2 吸附与解脱

2.2.1 吸附介质的选择

如表 2 所示,盐酸的吸附效果最好。考虑到实际样品中的成分比较复杂,在样品分解蒸干后,加入盐酸硝酸混合溶液浸取样品效果更好。由于样品中含有大量铅,适当加大盐酸硝酸混合溶液中硝酸的量可以避免铅盐的析出,故吸附介质选择盐酸硝酸混合溶液,盐酸硝酸水的体积比为 3:2:4。

### 2.2.2 解脱介质的选择

试验表明,直接加入 25 mL 1% HNO<sub>3</sub> 进行解脱吸附,测定结果与已知浓度一致,效果最佳,其他

解脱介质的试验结果与已知值相差较大(表 3)。因此,实验选用 1% HNO<sub>3</sub> 为解脱介质,用量为 25 mL。

表 3 不同解脱介质和体积试验结果

Table 3 Analytical results for different medium and volume of the eluent

解脱介质和体积 Medium and volume of the eluent	测定值 Found ( $\mu\text{g/mL}$ )	参考值 Reference ( $\mu\text{g/mL}$ )	测定值 Found ( $\mu\text{g/mL}$ )	参考值 Reference ( $\mu\text{g/mL}$ )
10 mL 水,解脱后加 0.2 mL HNO <sub>3</sub> ,加水至 25 mL 10 mL of water, after the release of plus 0.2 mL HNO <sub>3</sub> , add water to 25 mL	0.18	0.40	1.73	4.00
25 mL 水,解脱后加 0.2 mL HNO <sub>3</sub> 25 mL water, after the release of plus 0.2 mL HNO <sub>3</sub>	0.34	0.40	2.36	4.00
10 mL 1% HNO <sub>3</sub> ,解脱后加水至 25 mL 10 mL 1% HNO <sub>3</sub> , after the release adding water to 25 mL	0.35	0.40	3.67	4.00
25 mL 1% HNO <sub>3</sub>	0.39	0.40	4.05	4.00

### 2.2.3 吸附与解脱条件的组合实验

从极差值来看(表 4),从大到小的顺序是水浴时间、振荡时间、过氧化氢加入量、铁盐加入量,说明水浴解脱时间对测定的影响是最大的,其次是振荡吸附的时间。从组合条件试验所得结果来看,第 7 组条件的组合效果是最佳的。考虑到水浴解脱时间

是最大的影响因素,于是补充条件试验,将 7 组条件的解脱时间改为 90 min 再次进行试验,试验效果稍优于原来第 7 组的组合(表 5),最后确定最佳的吸附解脱条件:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 mL,Fe<sup>3+</sup> 1 mL,振荡时间 60 min,水浴时间 90 min。

表 4 不同吸附解脱条件的测定结果

Table 4 Analytical results for different condition of adsorbent

组别 Group	条件 Condition				0.40 $\mu\text{g/mL}$ 实测值 Found of 0.40 $\mu\text{g/mL}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	4.00 $\mu\text{g/mL}$ 实测值 Found of 4.00 $\mu\text{g/mL}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Fe <sup>3+</sup> (mL)	振荡时间 Contact time (min)	水浴时间 Bath time (min)		
1	1	1	20	30	0.38	2.77
2	1	2	40	60	0.39	3.34
3	1	3	60	90	0.40	3.68
4	2	1	40	90	0.40	3.89
5	2	2	60	30	0.40	3.37
6	2	3	20	60	0.38	3.67
7	3	1	60	60	0.40	3.91
8	3	2	20	90	0.41	3.25
9	3	3	40	30	0.40	2.91
Σ1 水平 Σ1 Level	9.79	10.57	9.69	9.05		
Σ2 水平 Σ2 Level	10.93	9.96	10.14	10.92		
Σ3 水平 Σ3 Level	10.06	10.25	10.95	10.82		
极差 Range	1.14	0.60	1.27	1.87		

表 5 延长水浴时间后的测试结果

Table 5 The results of extending bath time

编号 Number	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Fe <sup>3+</sup> (mL)	振荡时间 Contact time (min)	水浴时间 Bath time (min)	0.40 $\mu\text{g/mL}$ 实测值 Found of 0.40 $\mu\text{g/mL}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	4.00 $\mu\text{g/mL}$ 实测值 Found of 4.00 $\mu\text{g/mL}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )
1	3	1	60	90	0.40	3.92
2	3	1	60	90	0.39	3.95

2.2.4 吸附干扰实验

按表 6 在已知铊含量的溶液中分别加入常见共存元素,测定溶液中铊含量。结果所测定的浓度与已知浓度一致(表 6),混合铅锌精矿中常见共存元素的存在对铊的吸附没有影响。

表 6 共存元素的影响

**Table 6 Interference experiments of coexisting elements**

元素及加入量 Element and add- ed(mg)	实测值 Found ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	参考值 Reference ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	实测值 Found ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	参考值 Reference ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )
Pb(200)	0.39	0.40	3.95	4.00
Cu (150), Zn (250), Al(25)	0.39	0.40	4.01	4.00
Sb(50), Na(50), Ca(25), Mg(25)	0.38	0.40	4.03	4.00
As(5), K(5), Cd (5), Mn(5), Ti (5), Ba(5), Ni (5), Sn(5), Bi (5), Mo(5), Se (5)	0.39	0.40	3.98	4.00

2.3 谱线选择

由表 7 可见,溶液中 Tl 浓度在  $5.00 \mu\text{g}/\text{mL}$  及以下时,分析线 Tl:190.801 nm 测量稳定性明显优于其他两条。相同含量时, Tl:190.801 nm、Tl:351.924 nm 的测定强度较 Tl:276.787 nm 的测定强度值高,灵敏度较好。综合上述情况,并结合实际样品的含量范围,本试验确定 Tl:190.801 nm 为分析线。

2.4 线性范围和检出限

根据校准工作溶液的测定结果,以浓度为横坐标,谱线强度为纵坐标绘制标准工作曲线。计算出工作曲线方程式为  $y = 5\ 353x + 361.8 (R^2 = 0.999\ 1)$ ,校准曲线的线性较好。连续测定 11 份空白溶液,计算测定结果的标准偏差,3 倍标准偏差对应的浓度值为检出限,所得的检出限为  $0.12 \text{ mg}/\text{L}$ 。

2.5 方法准确性试验

对实际铅锌矿试样 4<sup>#</sup>~8<sup>#</sup> 分别进行加标回收试验,检验方法的准确性。如表 8 所示,试样加标回收率为 96.0%~106%,检测结果的准确性较好。

2.6 方法精密度试验

选取编号分别为 4<sup>#</sup>~8<sup>#</sup> 的 5 个实际铅锌矿样品,按照本试验方法对样品中的铊含量分别进行 11 次测定,从表 9 中数据可以看出,各样品测定结果的相对标准偏差均小于 5%,测定结果的精密度较好。

表 7 不同谱线的强度对比

Table 7 Analytical results for different spectral line

铊浓度 Concentration of Tl ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	观察项 Observation item	谱线强度 Spectral line intensity		
		Tl 190.801 nm	Tl 276.787 nm	Tl 351.924 nm
0.20	相对标准偏差 RSD (%)	0.17	1.90	8.18
	平均强度 Intensity	1 030.9	957.7	1 242.6
0.50	相对标准偏差 RSD (%)	0.80	1.00	2.90
	平均强度 Intensity	2 581.1	2 243.5	2 975.6
1.00	相对标准偏差 RSD (%)	0.44	2.04	3.97
	平均强度 Intensity	5 166.8	4 353.1	5 611.9
4.00	相对标准偏差 RSD (%)	0.99	1.60	1.43
	平均强度 Intensity	21 138.3	17 184.0	22 243.6
10.00	相对标准偏差 RSD (%)	0.29	0.40	0.51
	平均强度 Intensity	51 505.0	41 861.1	53 835.0
20.00	相对标准偏差 RSD (%)	1.78	1.53	1.71
	平均强度 Intensity	103 208.4	83 652.1	10 366.0
50.00	相对标准偏差 RSD (%)	2.89	2.69	2.56
	平均强度 Intensity	258 001.2	210 482.5	270 138.5
100.00	相对标准偏差 RSD (%)	0.58	0.72	0.53
	平均强度 Intensity	511 937.4	420 253.0	541 399.8

表 8 加标回收试验结果

Table 8 The recovery test

样品编号 Sample No.	样品中铊量 Thallium content of samples ( $\mu\text{g}$ )	加标量 Added ( $\mu\text{g}$ )	测定总量 Total found ( $\mu\text{g}$ )	回收率 Recovery (%)
4 <sup>#</sup>	1.8	5.0	6.6	96.0
5 <sup>#</sup>	7.7	10.0	18.3	106.0
6 <sup>#</sup>	40.2	50.0	89.9	99.40
7 <sup>#</sup>	86.0	30.0	117.0	103.0
8 <sup>#</sup>	170.6	30.0	202.6	106.0



表9 精密度试验

Table 9 The precision test

测定次数 Measurement times	测定值 Found (%)				
	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>
1	0.000 92	0.003 76	0.019 2	0.042 6	0.082 4
2	0.000 86	0.003 75	0.021 2	0.040 4	0.083 8
3	0.000 89	0.004 08	0.020 9	0.041 3	0.084 8
4	0.000 95	0.003 96	0.019 5	0.043 0	0.085 1
5	0.000 82	0.004 04	0.020 5	0.042 4	0.082 7
6	0.000 89	0.003 68	0.020 2	0.043 0	0.087 0
7	0.000 84	0.003 91	0.020 0	0.046 1	0.085 8
8	0.000 93	0.003 92	0.019 5	0.045 1	0.089 2
9	0.000 85	0.003 73	0.019 7	0.043 3	0.087 2
10	0.000 84	0.003 75	0.020 4	0.041 0	0.082 3
11	0.000 85	0.003 84	0.019 5	0.045 2	0.087 7
平均值 Average value	0.000 88	0.003 86	0.020 1	0.043 0	0.085 3
相对标准偏差 RSD (%)	4.88	3.49	3.23	4.23	2.72

### 3 结论

本方法可用于混合铅锌精矿中铊的测定。由于采用分离富集手段,减少共存元素对测定的影响,测定试液基体单一,酸度小,降低了检测下限,扩大了测定范围,测定范围为0.0010%~0.10%;方法加标回收率为96.0%~106.0%,重复测定的相对标准偏差小于5%,测定的结果准确可靠,所用仪器设备普及率高且操作方便。

#### 参考文献:

[1] 符斌,李华昌.现代重金属冶金分析[M].北京:化学工业出版社,2007:130.  
FU B, LI H C. Analysis of modern heavy metal metallurgy [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2007: 130.

[2] 北京矿冶研究总院分析室.矿石及有色金属分析手册[M].北京:冶金工业出版社,1973:171-173.  
Analysis Office of Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy. Handbook of ores and nonferrous metals analysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1973: 171-173.

[3] 肖宇,郑波,张克荣.非螯合物浊点萃取-石墨炉原子吸收法测定水中痕量铊(Ⅲ)[J].分析化学,2007,35(11):1654-1656.  
XIAO Y, ZHENG B, ZHANG K R. Cloud point extraction-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of Thallium(Ⅲ)[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(11): 1654-

1656.

[4] 刘峰,秦樊鑫,胡继伟,等.活性炭吸附-石墨炉原子吸收光谱法测定环境水样中痕量铊[J].分析试验室,2009,28(9):56-58.  
LIU F, QIN F X, HU J W, et al. Determination of trace Thallium in environmental samples by GFAAS with activated carbon adsorption[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(9): 56-58.

[5] 刘峰,秦樊鑫,胡继伟,等.活性炭吸附-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤样品中铊[J].理化检验:化学分册,2011,47(3):333-335.  
LIU F, QIN F X, HU J W, et al. GFAAS determination of trace amount of Thallium in soil after adsorption with activated carbon[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2011, 47(3): 333-335.

[6] 徐进力,邢夏,郝志红,等.聚氨酯泡塑吸附-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的微量铊[J].岩矿测试,2012,31(3):430-433.  
XU J L, XING X, HAO Z H, et al. Determination of Thallium in geochemical samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with polyurethane foam adsorption[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 430-433.

[7] 吴文启,李奋,廖红梅,等.离子交换分离石墨炉原子吸收光谱法测定高纯钢中痕量铊[J].理化检验:化学分册,2008,44(10):950-953.  
WU W Q, LI F, LIAO H M, et al. GF-AAS determination of trace amounts of Thallium in high-purity indium after ion-exchange separation[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2008, 44(10): 950-953.

[8] 姜风华,姜春姬.镍为基体改进剂-石墨炉原子吸收法连续测定岩石矿物中痕量铊和镓[J].吉林地质,1993,12(2):66-70.  
JIANG F H, JIANG C J. Continuously determining trace Tl Ga in rocks and minerals by using atomic absorption method with graphite furnace—Taking Ni as a matrix improver[J]. Jilin Geology, 1993, 12(2): 66-70.

[9] 林光西,周泳德,周康明.泡沫塑料富集-石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中微量铊[J].岩矿测试,2006,25(4):377-380.  
LIN G X, ZHOU Y D, ZHOU K M. Determination of trace Thallium in geological samples by plastic foam preconcentration graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(4): 377-380.

[10] 董迈青,谢海东,彭秀峰,等.泡塑富集-石墨炉原子吸

- 收光谱法测定地质样品中微量铊[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4):1560-1564.
- DONG M Q, XIE H D, PENG X F, et al. Determination of trace Thallium in geological samples by GFAAS with plastic foam preconcentration[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(4):1560-1564.
- [11] 黄青. 石墨炉法测定锌精矿中铊的含量[J]. 科技创新与应用, 2012(21):14.
- HUANG Q. Determination of Thallium in Zinc concentrate by GFAAS[J]. Technology Innovation and Application, 2012(21):14.
- [12] 张利群, 王晓辉, 宋晓春, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锑精矿中铅硒碲铊[J]. 冶金分析, 2012, 32(4):50-53.
- ZHANG L Q, WANG X H, SONG X C, et al. Determination of Plumbum, Selenium, Tellurium, Thallium in antimony concentrates by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(4):50-53.
- [13] 李国榕, 王亚平, 孙元方, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀散元素铬镓铟碲铊[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3):255-258.
- LI G R, WANG Y P, SUN Y F, et al. Determination of Cr, Ga, In, Te and Tl in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(3):255-258.
- [14] 熊英, 吴赫, 王龙山. 电感耦合等离子体质谱法同时测定铜铅锌矿石中微量元素镓铟铊铋的干扰消除[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1):7-11.
- XIONG Y, WU H, WANG L S. Elimination of interference in simultaneous determination of Trace Ga, In, Ta, W and Mo in copper, Lead and Zinc ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1):7-11.
- [15] 张勤, 刘亚轩, 吴健玲. 电感耦合等离子体质谱法直接同时测定地球化学样品中镓铟铊[J]. 岩矿测试, 2003, 22(1):21-27.
- ZHANG Q, LIU Y X, WU J L. Simultaneous determination of Gallium, Indium and Thallium in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(1):21-27.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 铜精矿中金、银、铂、钯、砷、汞、镉、镓、铟、锗、硒、碲、铊、铋的测定 电感耦合等离子体质谱法: SN/T 4243-2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Determination of Gold, Silver, Platinum, Palladium, Arsenic, Mercury, Cadmium, Gallium, Indium, Germanium, Selenium, Tellurium, Thallium, Lanthanum in copper concentrates. Inductively coupled plasma mass spectrometry method (ICP-MS): SN/T 4243-2015 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [17] 国家发展和改革委员会. 铊化学分析方法 第10部分: 铊量的测定  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  滴定法: YS/T 569. 10-2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- National Development and Reform Commission. Methods for chemical analysis of Thallium—Part 10: Determination of Thallium content— $\text{Na}_2\text{EDTA}$  titration: YS/T 569. 10-2015 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.

(责任编辑:米慧芝)

(上接第 126 页 Continue from page 126)

- [29] WANG X L, SATO T, XING B S, et al. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish[J]. Science of the Total Environment, 2005, 350(1/2/3):28-37.
- [30] USEPA. Risk based concentration table[M]. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 2000.
- [31] 王敬国. 植物营养的土壤化学[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1995.
- WANG J G. Plant nutrition elements of soil chemistry [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 1995.
- [32] 邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇, 等. 大宝山矿区重金属污染对人体健康风险的研究[J]. 环境科学学报, 2008, 28(7):1406-1412.
- ZOU X J, QIU R L, ZHOU X Y, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in Dabao Mountain, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(7):1406-1412.
- [33] ZHENG N, WANG Q C, ZHENG D M. Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huldau Zinc plant in China via consumption of vegetables[J]. Science of the Total Environment, 2007, 383(1/2/3):81-89.

(责任编辑:尹 闯)