

# 乙醚萃取分离-电感耦合等离子体质谱法 测定岩石样品中铈

高小飞<sup>1,2,3</sup>, 赵一帆<sup>1,2,3</sup>, 毛香菊<sup>1,2,3</sup>, 张宏丽<sup>\*1,2,3</sup>

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南郑州 450006; 2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南郑州 450006; 3. 国土资源部多金属矿评价与综合利用重点实验室, 河南郑州 450006)

**摘要:** 准确测定岩石样品中铈的含量, 对于有效监控矿物开采和加工过程中的铈污染, 具有重要意义。因岩石样品中铈含量很低, 故一般在测定前需对铈进行分离富集以消除大量基体元素对铈测定的干扰。实验采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸分解岩石样品, 在样品溶液中加入氢溴酸使之与三价铈( $Tl^{3+}$ )发生络合反应生成溴化铈, 用乙醚萃取溴化铈, 实现了铈与基体元素的分离。将乙醚萃取液于 60℃ 电热板加热挥发以除去乙醚, 再用加入硝酸加热消解的方式除去残余乙醚, 加硝酸和沸水浸取, 以 5.0 ng/mL  $^{185}Re$  为内标,  $^{205}Tl^{+}$  为测定对象, 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行测定, 实现了对岩石样品中铈的测定。实验表明, 铈质量浓度在 5.00~40.00 ng/mL 范围内与铈信号强度和内标元素信号强度的比值呈线性关系, 相关系数为 0.9998, 方法检出限为 0.0049 ng/mL。将实验方法应用于岩石实际样品, 测定结果的相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )均小于 5%, 加标回收率为 96%~103%。采用实验方法测定岩石标准物质中铈, 测定值与认定值基本一致。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 岩石; 铈; 氢溴酸; 乙醚

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)06-0014-06

铈在地壳中的平均质量分数为 0.0003%, 属于分散元素, 是一个典型的毒害元素, 其毒性远超汞、镉、铜、铅等, 对人体具有诱变性、致癌性和致畸性, 使人类健康受到极大的威胁。铈主要存在于铜、铅、砷、锌和铁的硫化矿物中, 矿物的开采及冶炼过程极易造成铈污染, 铈常常伴随尾矿及冶炼粉尘进入附近土壤及水体, 被植物吸收后进入食物链, 从而对人及其他动物造成伤害。因此, 建立准确、高灵敏度地测定岩石矿物中铈的方法, 对于从源头上监测、控制铈的污染, 具有重要意义。

目前, 地质样品中铈的测试方法主要有比色法<sup>[1-3]</sup>、原子吸收光谱法(AAS)<sup>[4-8]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)<sup>[9-10]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[11-12]</sup>等。其中 ICP-MS 测定下限低, 分辨率高, 检出限可达 0.001 ng/mL, 适合测定痕量及超痕量的铈<sup>[13-14]</sup>。岩石样品中铈含量较低, 一般在 0.0001% (质量分数) 左右, ICP-MS 检出限低可以

满足测定需要。然而, 岩石样品主要含有硅、铝、铁、钛、钾、钠、钙、镁等常量元素及铜、铅、锌、磷等微量元素, 基体较为复杂, 大量的基体元素会干扰铈的测定, 同时样品溶液中铈含量较低又不允许高倍稀释。因此, 一般在测定岩石中铈前需先对其分离和富集。

采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸分解样品, 在样品溶液中加入氢溴酸与铈反应生成溴化铈, 再采用乙醚进行萃取分离可实现铈与大量基体元素的分离, 用低温加热挥发的方式除去乙醚, 再加入硝酸加热消解以除去残余乙醚, 加硝酸和沸水进行浸取, 定容后采用 ICP-MS 进行测定, 建立了对岩石样品中铈进行测定的方法。采用有证岩石标准物质对方法进行验证, 测定结果与认定值吻合良好。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及其参数

ICAP Q 型电感耦合等离子体质谱仪(Thermo

收稿日期: 2019-01-21

基金项目: 地质调查项目(DD20190186)

作者简介: 高小飞(1982—), 男, 助理研究员, 硕士, 主要从事岩石矿物分析; E-mail: 250978980@qq.com

\* 通讯联系人: 张宏丽(1986—), 女, 助理研究员, 博士, 主要从事岩石矿物分析; E-mail: 83669365@qq.com

Scientific),仪器工作参数见表1。

表1 仪器工作参数

Table 1 The operation parameters for ICP-MS

| 参数<br>Parameter | 数值<br>Value | 参数<br>Parameter | 数值<br>Value |
|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
| 功率/W            | 1550        | 数据采集方式          | 跳峰          |
| 采样深度/mm         | 5           | 扫描次数            | 100         |
| 雾化气流量/(L/min)   | 1.00        | 读数通道            | 1           |
| 辅助气流量/(L/min)   | 0.80        | 测量时间/ms         | 10          |
| 冷却气流量/(L/min)   | 14          | 泵速/(r/min)      | 40          |

## 1.2 主要试剂

铈标准储备溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心):1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,介质为2.0 mol/L 硝酸;铈标准溶液:1.000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 100.0 ng/mL,由铈标准储备液逐级稀释而成; $^{185}\text{Re}$  标准溶液:1.000 mg/mL,介质为0.30 mol/L 硝酸,称取0.1554 g 在105  $^{\circ}\text{C}$  烘干恒重的高纯高铯酸钾(美国Sigma公司)于100 mL 玻璃烧杯,加入2.0 mL 硝酸,再加入50 mL 水,加热搅拌至完全溶解,冷却至室温后移入100 mL 容量瓶中,定容,摇匀;铯内标溶液:5.000 ng/mL,由铯标准溶液逐级稀释而成。

岩石标准物质 GBW07104: $w(\text{Tl})=0.16 \mu\text{g}/\text{g}$ ;岩石标准物质 GBW07107: $w(\text{Tl})=0.71 \mu\text{g}/\text{g}$ ;岩石标准物质 GBW07108: $w(\text{Tl})=0.35 \mu\text{g}/\text{g}$ 。以上标准物质主要由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

所用试剂均为分析纯;实验用水均为去离子水。

## 1.3 实验方法

准确称取0.3~0.5 g 样品,置于100 mL 聚四氟乙烯罐中,加入15.0 mL 盐酸,盖上表面皿,于280  $^{\circ}\text{C}$  电热板加热分解5 min,再加入5.0 mL 硝酸、5.0 mL 氢氟酸和1.0 mL 高氯酸,蒸发至冒白烟2 min,取下冷却,加10.0 mL 1.2 mol/L 氢溴酸于200  $^{\circ}\text{C}$  电热板再蒸发至湿盐状,冷却后,加入8.0 mL 1.2 mol/L 氢溴酸溶解,并移入分液漏斗,用1.2 mol/L 氢溴酸洗涤烧杯两次,此时体积约15 mL,然后加入等体积乙醚,反复摇晃数次,静置萃取1 min,此时可观测到水相和有机相分层完全,弃去水相,将有机相转入100 mL 烧杯,于60  $^{\circ}\text{C}$  电热板挥发乙醚约10 min,此时溶液体积浓缩为约0.5 mL,取下、待冷却后,加入5.0 mL 硝酸,盖表面皿,于200  $^{\circ}\text{C}$  电热板上加热消解乙醚,蒸干。取下、冷却后加1.0 mL 硝酸,再加20.0 mL 沸水浸取,冷

却后转至25 mL 容量瓶中,定容,摇匀。以三通在线加入5.0 ng/mL  $^{185}\text{Re}$  内标溶液为内标进行校正,上机测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶样方法及溶样酸用量

酸溶法是分解岩石样品的有效方法<sup>[15]</sup>。盐酸和硝酸一起使用有强的酸性和氧化能力,可消解岩石样品的多种矿物;氢氟酸可消解岩石中的硅酸盐矿物;高氯酸沸点高,能提高消解温度,使得样品中一些在较难分解的矿物分解完全。因此,实验选取了盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸体系。

平行称取5份0.5 g 岩石样品于100 mL 聚四氟乙烯罐中,控制盐酸与硝酸体积比为3:1,分别依次加入5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 mL 盐酸-硝酸,再各加入5.0 mL 氢氟酸、1.0 mL 高氯酸进行溶样试验,结果发现,当盐酸-硝酸用量为5.0~15.0 mL 时,样品溶液浑浊,静置后容量瓶底部有沉淀,样品溶解不完全;当盐酸-硝酸用量为20.0~25.0 mL 时,样品溶液澄清,静置后容量瓶底部未发现沉淀,样品溶解完全。因此,实验选择盐酸-硝酸用量为20.0 mL。称取0.5 g 岩石样品,固定加入20 mL 盐酸-硝酸、1.0 mL 高氯酸,分别加入1.0、3.0、5.0、7.0、9.0 mL 氢氟酸进行溶样试验。结果发现,当氢氟酸用量为1.0、3.0 mL 时,样品溶液浑浊,样品溶解不完全;当氢氟酸用量为5.0~9.0 mL 时,样品溶液澄清,样品溶解完全。因此,实验选择氢氟酸用量为5.0 mL。高氯酸的用途主要是提高消解温度及高温发烟,一般最小用量为1 mL,因此,实验选择高氯酸用量为1.0 mL。

### 2.2 氢溴酸用量

分离岩石中铈最常用的方法采用卤化氢与其反应生成卤化物,然后再用有机溶剂进行萃取。任何有机溶剂都能很好的萃取碘化铈,溴化铈次之,氯化铈最差<sup>[15]</sup>。然而氢碘酸稳定性差,易分解,所以实验选用氢溴酸与铈进行反应。氢溴酸(HBr)与三价铈( $\text{Tl}^{3+}$ )和三价金( $\text{Au}^{3+}$ )发生以下络合反应: $n\text{HBr} + \text{Tl}^{3+} = [\text{Tl}(\text{Br})_n]^{3-n}$  ( $n=5, 6$ )<sup>[16]</sup>,  $n\text{HBr} + \text{Au}^{3+} = [\text{Au}(\text{Br})_n]^{3-n}$  ( $n=2, 4$ )。因 $[\text{Tl}(\text{Br})_n]^{3-n}$ 、 $[\text{Au}(\text{Br})_n]^{3-n}$  络离子在水中的溶解度远小于其在有机溶剂中的溶解度,故而可被有机试剂萃取;而铈、汞、铬、钒、钼、钨、铁、镓、铟等元素与卤素的络合物在水中的溶解度大于在其有机溶剂中的溶解度,故而不能被有机试剂萃取。综上所述,

在样品溶液中加入氢溴酸后再用有机溶剂进行萃取,可使铊、金与铋、汞、铬、钒、钼、钨、铁、镓、铜等元素分离,再用硝酸加热可除去残余有机物。

平行移取 10 份  $1.000\ \mu\text{g}/\text{mL}$  铊标准工作溶液各  $1.0\ \text{mL}$  于  $100\ \text{mL}$  容量瓶中,分别加入质量浓度分别为  $0.2$ 、 $0.4$ 、 $0.6$ 、 $0.8$ 、 $1.0$ 、 $1.2$ 、 $1.4$ 、 $1.6$ 、 $1.8$ 、 $2.0\ \text{mol}/\text{L}$  的氢溴酸各  $15.0\ \text{mL}$ ,其他按照实验方法进行的操作,以铊测定值除以其理论值计算得到铊的萃取率,每个浓度的氢溴酸平行做 3 次试验,结果如图 1 所示。由图 1 可见,刚开始时随着氢溴酸浓度的增加,铊的萃取率也随之增加,随后保持稳定。这可能是因为刚开始时氢溴酸的量不足以和所有的铊发生反应,因此被萃取的铊也不完全,等氢溴酸量达到一定程度后,铊已全部和氢溴酸反应,因此萃取率保持稳定。考虑到上述试液中铊含量大于实际样品溶液中铊的含量,故实验选择氢溴酸浓度为  $1.2\ \text{mol}/\text{L}$ 。

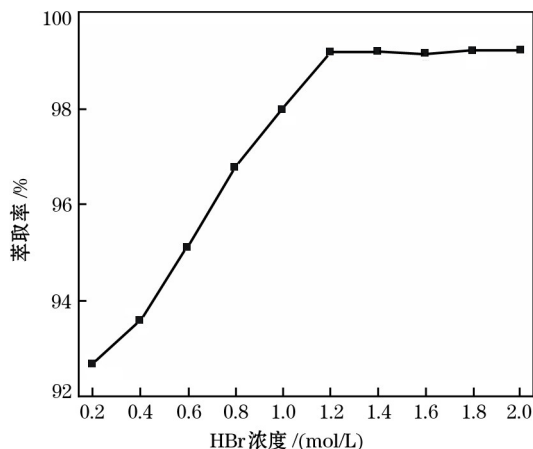


图 1 萃取率随不同氢溴酸浓度的变化情况

Fig. 1 Changes of extraction rate with the different concentration of hydrobromic acid

### 2.3 萃取剂及其用量

异丙醚、乙醚、戊酮、乙酸乙酯、丙酮等常见的有机溶剂都可以用来萃取溴化铊。在  $1.0\ \text{mol}/\text{L}$  氢溴酸介质中,乙醚对溴化铊的一次萃取率可达  $99\%$ <sup>[15]</sup>。且乙醚沸点 ( $34.6\ ^\circ\text{C}$ ) 为这几种溶剂中最低。故实验选定萃取剂为乙醚。分别移取  $1.0\ \text{mL}$   $1.000\ \mu\text{g}/\text{mL}$  铊标准溶液于 5 个  $200\ \text{mL}$  梨形漏斗中,再逐个加入  $15.0\ \text{mL}$   $1.2\ \text{mol}/\text{L}$  氢溴酸,摇匀后,再分别加入  $5.0$ 、 $10$ 、 $15$ 、 $20$ 、 $25\ \text{mL}$  乙醚萃取,然后按照实验方法处理和测定。根据测定结果除以理论值计算得到铊的回收率,每个体积的乙醚平行做 3

次试验,结果如图 2 所示。由图 2 可见,刚开始时随着乙醚体积的增加,铊的回收率也随之增加,随后保持稳定。这可能是因为刚开始时乙醚的用量小而不能完溶解溶液中铊络合物,增加乙醚体积后,会溶解更多铊络合物,故铊萃取率会随着乙醚用量的增加而增加;当乙醚体积增大到  $15\ \text{mL}$  后,铊络合物已全部溶于乙醚相中,故铊的回收率保持稳定。实验选择乙醚用量为  $15\ \text{mL}$ 。

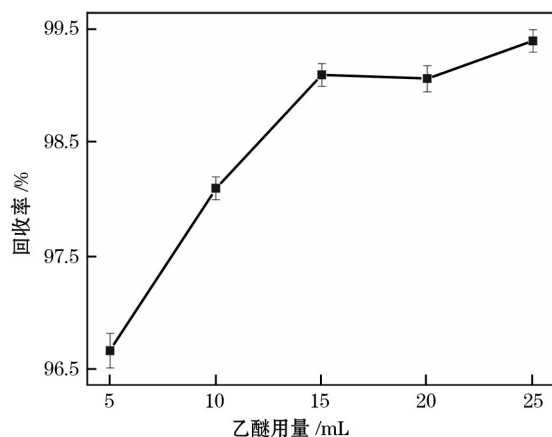


图 2 回收率随不同乙醚用量的变化情况

Fig. 2 Changes of recovery with the different dosage of ether

### 2.4 分析同位素

铊同位素有  $^{203}\text{Tl}$  和  $^{205}\text{Tl}$ ,大量试验表明,对于实际岩石样品,采用两个同位素进行测定的结果差别不大。但  $^{205}\text{Tl}$  的相对丰度 ( $70.5\%$ ) 大于  $^{203}\text{Tl}$  ( $29.5\%$ ),因此,  $^{205}\text{Tl}$  的信号强度更强,灵敏度更高。实验选择分析对象为  $^{205}\text{Tl}^+$ 。

### 2.5 校准曲线和方法检出限

于  $100\ \text{mL}$  容量瓶分别加入  $0$ 、 $5.00$ 、 $10.00$ 、 $15.00$ 、 $20.00$ 、 $40.00\ \text{mL}$  的  $100.0\ \text{ng}/\text{mL}$  铊标准溶液,加入  $2.0\ \text{mL}$  硝酸,用水定容,配制得到铊质量浓度分别为  $0$ 、 $5.00$ 、 $10.00$ 、 $15.00$ 、 $20.00$ 、 $40.00\ \text{ng}/\text{mL}$  的标准溶液系列。在选定的仪器操作条件下对标准溶液系列进行测定,以铊的质量浓度为横坐标,铊信号强度与  $^{185}\text{Re}$  内标元素强度的比值为纵坐标,绘制校准曲线,校准曲线的线性相关系数  $r$  为  $0.9998$ 。

按所选的实验条件,以绘制的校准曲线连续测定空白溶液 12 次,测得空白值分别为  $0.010$ 、 $0.009$ 、 $0.008$ 、 $0.011$ 、 $0.012$ 、 $0.007$ 、 $0.011$ 、 $0.010$ 、 $0.009$ 、 $0.011$ 、 $0.008$ 、 $0.012\ \text{ng}/\text{mL}$ ,计算得到空白标准偏差为  $0.0019$ ,以 3 倍空白标准偏差计算得到方法检出限为  $0.0049\ \text{ng}/\text{mL}$ 。

## 2.6 精密度和加标回收率试验

随机选择本单位地勘科室取自祁漫塔格的岩石样品,分别编号为 q-1、q-2、q-3,按照实验方法对每个样品平行测定 6 次,同时在样品中加入铊标准溶液进行加标回收试验,结果见表 2。表 2 表明,测定

结果的相对标准偏差(RSD)均小于 5%,加标回收率为 96%~103%。根据 DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求,当被测组分含量在  $10^{-6}$ ~ $10^{-4}$  之间时,加标回收率应在 90%~110%之间,由此可知,测得结果符合规范要求。

表 2 精密度和加标回收试验结果

Table 2 Results of the test of precision and recovery

| 样品<br>Sample | 测定值<br>Found/<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 平均值<br>Average/<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 标准偏差<br>SD/<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 相对标准<br>偏差<br>RSD/% | 本底值<br>Background<br>value/ $\mu\text{g}$ | 加标量<br>Added/<br>$\mu\text{g}$ | 测定总量<br>Total found/<br>$\mu\text{g}$ | 回收率<br>Recovery/<br>% |
|--------------|--------------------------------------|--|------------------------------------|---------------------|---|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| q-1          | 0.19, 0.18, 0.17, 0.17, 0.18, 0.18   | 0.18                                   | 0.0075                             | 4.3                 | 89  | 50                             | 138                                   | 99                    |
| q-2          | 0.66, 0.65, 0.62, 0.61, 0.69, 0.67   | 0.65                                   | 0.0303                             | 4.7                 | 91  | 100                            | 196                                   | 103                   |
| q-3          | 0.35, 0.36, 0.32, 0.33, 0.35, 0.34   | 0.34                                   | 0.0147                             | 4.4                 | 196                                       | 100                            | 286                                   | 96                    |

## 3 样品分析

选取有证岩石标准物质 GBW07104、GBW07107、

GBW07108,按照实验方法对其中铊含量分别进行测定,结果表明,测定值的相对误差(RE)均小于 3%,具体见表 3。

表 3 岩石标准物质中铊的测定结果

Table 3 Determination results of thallium in rock certified reference materials

| 标准物质编号<br>CRM No. | 认定值<br>Certified/( $\mu\text{g/g}$ ) | 测定值<br>Found/( $\mu\text{g/g}$ )   | 平均值<br>Average/( $\mu\text{g/g}$ ) | 相对误差<br>RE/% |
|-------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| GBW07104          | 0.16                                 | 0.17, 0.17, 0.15, 0.15, 0.16, 0.16 | 0.16                               | 0.0          |
| GBW07107          | 0.71                                 | 0.73, 0.72, 0.75, 0.70, 0.68, 0.74 | 0.72                               | 1.4          |
| GBW07108          | 0.35                                 | 0.34, 0.33, 0.36, 0.34, 0.35, 0.34 | 0.34                               | 2.9          |

## 参考文献:

[1] 夏兵伟,曾光明,彭世军,等.铅锡合金中铊量的测定方法研究[J].湖南有色金属,2011,27(5):72-74.  
XIA Bing-wei, ZENG Guang-ming, PENG Shi-jun, et al. Research on determination of thallium in Pb-Sb alloy[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2011, 27(5): 72-74.

[2] 齐剑英,李祥平,刘娟,等.环境水体中铊的测定方法研究进展[J].矿物岩石地球化学通报,2008,27(1):81-88.  
QI Jian-ying, LI Xiang-ping, LIU Juan, et al. Advance on the method determining thallium in environmental waters [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2008, 27(1): 81-88.

[3] 林春燕,刘敬勇,陈多宏,等.环境介质中铊的分析测定方法研究[J].安徽农业科学,2009,37(9):4155-4157.  
LIN Chun-yan, LIU Jing-yong, CHEN Duo-hong, et al. Study on the determination methods of thallium in environmental media[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(9): 4155-4157.

[4] 时岚.火焰原子吸收光谱法测定烟囱烟灰中的铊[J].环境

监测管理和技术,2004,16(1):32-34.  
SHI Lan. To detect thallium in soot in stack with flame atomic absorption spectrometry [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2004, 16 (1): 32-34.

[5] 肖凡,徐崇颖,邢刚,等.碘化钾-甲基异丁基甲酮萃取-火焰原子吸收分光光度法连续测定地球化学样品中痕量银镉铊[J].岩矿测试,2007,26(1):67-70.  
XIAO Fan, XU Chong-ying, XING Gang, et al. Continuous determination of trace silver, cadmium and thallium in geochemical samples by flame atomic absorption spectrophotometry with KI-MIBK extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(1): 67-70.

[6] 范丽汇,毛禹平.火焰原子吸收光谱法快速测定铊[J].云南冶金,2004,33(4):43-44.  
FAN Hui-li, MAO Yu-ping. Rapid determination of thallium with flame atomic absorption spectrometry[J]. Yunnan Metallurgy, 2004, 33(4): 43-44.

[7] 刘畅.微波消解-石墨炉原子吸收法测定底泥中铊的含量[J].现代农业科技,2012,20(19):211-213.  
LIU Chang. Determination of thallium in sediments by

- microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2012, 20(19): 211-213.
- [8] 李奋, 吴文启, 谢晓雁, 等. 离子交换分离-石墨炉原子吸收光谱法测定饮用水中痕量铊[J]. *理化检验: 化学分册*, 2015, 51(12): 1675-1678.
- LI Fen, WU Wen-qi, XIE Xiao-yan, et al. Determination of trace amount of thallium in potable water by GFAAS with ion-exchange separation[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2015, 51(12): 1675-1678.
- [9] 罗荣根, 杨志丰, 罗文, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金精矿中铊[J]. *冶金分析*, 2017, 37(7): 77-82.
- LUO Rong-gen, YANG Zhi-feng, LUO Wen, et al. Determination of thallium in gold concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(7): 77-82.
- [10] 谢晓雁, 吴文启, 李奋, 等. 离子交换分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锰矿中铊[J]. *冶金分析*, 2015, 35(8): 61-65.
- XIE Xiao-yan, WU Wen-qi, LI Fen, et al. Determination of thallium in manganese ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after ion exchange separation[J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(8): 61-65.
- [11] 吴晓毛, 吕茜茜, 吴勇. 电感耦合等离子体质谱法快速测定银精矿中的铊[J]. *黄金*, 2018, 39(2): 76-78.
- WU Xiao-mao, LÜ Qian-qian, WU Yong. Determination of thallium in silver concentrates by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Gold*, 2018, 39(2): 76-78.
- [12] 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铊[J]. *岩矿测试*, 2003, 22(1): 21-26.
- ZHANG Qin, LIU Ya-xuan, WU Jian-ling. Simultaneous determination of gallium, indium and thallium in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2003, 22(1): 21-26.
- [13] 卢水平, 林海兰, 朱瑞瑞, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地表水中铊的研究[J]. *环境科学与管理*, 2014, 39(12): 130-132.
- LU Shui-ping, LIN Hai-lan, ZHU Rui-rui, et al. Determination of thallium in surface water by using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Environmental Science and Management*, 2014, 39(12): 130-132.
- [14] 徐进力, 邢夏, 郝志红, 等. 聚氨酯泡沫吸附-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 Jin-li, XING Xia, HAO Zhi-hong, 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.
- [15] 岩石矿物分析编写小组. *岩石矿物分析*[M]. 北京: 地质出版社, 1974: 567-572.
- [16] 俞善辉, 许宝海, 吴斌才. 4-硝基-4'-氟苯基重氮氨基偶氮苯为显色剂双波长分光光度法测定痕量三价铊[J]. *理化检验: 化学分册*, 2009, 31(1): 1-3.
- YU Shan-hui, XU Bao-hai, WU Bin-cai. DW-spectrophotometric determination of trace amounts of thallium (III) with 4-nitro-4'-fluorophenyl-diazo-amino-azobenzene as chromogenic reagent[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2009, 31(1): 1-3.

## Determination of thallium in rock sample by inductively coupled plasma mass spectrometry with ether extraction separation

GAO Xiao-fei<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Yi-fan<sup>1,2,3</sup>, MAO Xiang-ju<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Hong-li<sup>\*1,2,3</sup>

- (1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;  
2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China;  
3. Key laboratory of Evaluation and Multipurpose Utilization of Polymetallic Ores Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450006, China)

**Abstract:** The accurate determination of thallium content in rock samples was of great significance for the monitoring of thallium pollution in mineral mining and processing. Since the content of thallium in rock sample was usually very low, the separation and enrichment of thallium should be conducted before determination of thallium to eliminate the interference of many matrix elements. The rock sample was decomposed with hydrochloric acid-nitric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid. The hydrobromic acid was added

into sample solution to react with  $Tl^{3+}$  to form thallium bromide complex. The thallium bromide complex was then extracted with ether, realizing the separation of thallium from matrix elements. The ether extract liquor was heated on electric hot plate at  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  to remove ether by volatilization. The residual ether was further removed by digestion with heating and addition of nitric acid. After leaching with nitric acid and hot water, the content of thallium was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with  $5.0\text{ ng/mL }^{185}\text{Re}$  as internal standard and  $^{205}\text{Tl}^{+}$  as determination object. Thus, the determination method of thallium in rock sample was realized. The experimental results showed that the mass concentration of thallium in the range of  $5.00\text{-}40.00\text{ ng/mL}$  was linear to the ratio of signal intensity to thallium and internal standard. The correlation coefficient was  $0.9998$ . The detection limit of method was  $0.0049\text{ ng/mL}$ . The proposed method was applied for the analysis of rock actual samples. The relative standard deviations (RSD,  $n=6$ ) of determination results were all less than  $5\%$ . The spiked recoveries were between  $96\%$  and  $103\%$ . The content of thallium in certified reference material of rock was determined, and the found results were basically consistent with the certified values.

**Key words:** inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); rock; thallium; hydrobromic acid; ether

## 《冶金分析》7 篇文章入选 2017 年度领跑者 5000(F5000) 顶尖学术论文

根据中信所“2018 年中国科技论文统计结果发布会”结果,《冶金分析》有 7 篇稿件入选领跑者 5000—中国精品科技期刊顶尖学术论文。入选 2017 年度 F5000 论文的信息如下。

1. **论文标题:**电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器与方法的新进展;文献来源:冶金分析,2014,34(11):1-10;作者:郑国经;机构:北京中实国金国际实验室能力验证研究中心。

2. **论文标题:**微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤炭中铅镉铬砷汞铍;文献来源:冶金分析,2014,34(8):22-26;作者:姚春毅,马育松,贾海涛,陈瑞春,李昱瑾,殷萍;机构:河北出入境检验检疫局技术中心,河北化工医药职业技术学院,河北工业职业技术学院。

3. **论文标题:**粉末压片-X 射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中 15 种稀土元素;文献来源:冶金分析,2013,33(7):35-40;作者:李小莉,张勤;机构:天津地质矿产研究所,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

4. **论文标题:**高倍稀释熔融制样-X 射线荧光光谱法测定铅锌矿中主次组分;文献来源:冶金分析,2014,34(1):50-54;作者:罗学辉,苏建芝,鹿青,汤宇磊;机构:中国人民武警警察部队武警黄金地质研究所,北京中医药大学东方学院。

5. **论文标题:**X 射线荧光光谱法测定白云石、石灰石中氧化钙、氧化镁和二氧化硅;文献来源:冶金分析,2014,34(1):75-78;作者:乔蓉,郭钢;机构:涟源钢铁集团有限公司。

6. **论文标题:**电热消解-电感耦合等离子体质谱法测定准东煤中 15 种元素;文献来源:冶金分析,2017,37(6):26-32;作者:张更宇,施云芬,董湘军,魏群,曲涤非;机构:吉林市环境监测站,东北电力大学化学工程学院,中国石油吉林石化分公司污水处理厂。

7. **论文标题:**石墨烯-离子液体修饰玻碳电极同时测定矿石中铅和镉;文献来源:冶金分析,2017,32(2):25-29;作者:李燕红,陈宗保,董洪霞;机构:上饶师范学院,江西省高等学校应用有机化学重点实验室。