

doi: 10.11720/wtyht.2019.1437

焦圣兵, 胡梦颖, 杜雪苗, 等. 抗坏血酸增敏—石墨炉原子吸收光谱法测定痕量铊的方法研究[J]. 物探与化探, 2019, 43(3): 642–648. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2019.1437>

Jiao S B, Hu M Y, Du X M, et al. The determination of trace thallium in soil by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) using ascorbic acid as a sensitizer[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2019, 43(3): 642–648. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2019.1437>

抗坏血酸增敏—石墨炉原子吸收光谱法测定痕量铊的方法研究

焦圣兵¹, 胡梦颖^{2,3}, 杜雪苗^{2,3}, 徐进力^{2,3}

(1. 河北省区域地质矿产调查院, 河北 廊坊 065000; 2. 中国地质科学院 地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000; 3. 联合国教科文组织 全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000)

摘要: 采用石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的痕量铊。比较了两种不同的样品分解体系, 建立了一种使用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 酸消解体系测量土壤中痕量铊的方法, 同时探讨了石墨炉原子吸收光谱法测定铊的最佳仪器条件, 并对基体改进剂浓度和体积、吸解附脱体系、吸附酸度以及震荡时间等条件进行了优化。该方法检出限为 0.015×10^{-6} , RSD 为 5.49%~13.42%, 方法经国家一级标准物质验证, 结果准确可靠。

关键词: 铊; 石墨炉原子吸收光谱法; 抗坏血酸; 地球化学样品

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2019)03-0642-07

0 引言

不同地区、不同性质的岩石、土壤、水系沉积物等地球化学样品中铊(Tl)的背景值不同, 且含量差异较大。为了准确测定各种不同地质样品中铊的含量, 许多专家研究并开发了测定铊的方法, 如原子吸收光谱法^[1-10]、电感耦合等离子体光谱法^[11]以及电感耦合等离子体质谱法^[12-15]。这些方法的共同点是: 先吸附富集, 然后再分析测定, 其中最常用的方法是原子吸收光谱法。

20 世纪 90 年代初期, 卢荫床^[1]等研究了塞曼效应无火焰原子吸收光谱法连续测定地球化学样品中微量铊和铟, 该方法详细研究了用有机溶剂在各种酸介质中同时萃取铊和铟的条件, 发现只有在氧化剂存在下铊才能被定量萃取; 90 年代后期孙晓玲^[2]、林光西^[3]等研究了泡沫塑料吸附—石墨炉原子吸收光谱法测定地质物料中痕量铊, 该方法详细

研究了泡沫塑料对铊的吸附和解脱条件。近些年, 随着 ICP-MS 仪器的发展, 一些学者和专家研究了利用 ICP-MS^[13-14]直接测定铊的方法, 这些方法相对于原子吸收更加快捷, 但是对于单一元素铊的测定, ICP-MS 成本较高。在国外, S. Dadfarnia^[16-17]等主要利用在线流动注射富集和二氧化钛纳米颗粒吸附富集铊, 然后进行原子吸收光谱法测定。

从报道的文献可知: 各方法在测定地球化学样品中的铊时, 其方法检出限相差很大, 同样利用石墨炉原子吸收光谱法测定铊, 有的方法检出限低至 0.2×10^{-9} (DF=40)^[6], 有的方法检出限却高达 0.058×10^{-6} (DF=25)^[5]。因此, 对于石墨炉原子吸收光谱法测定铊有必要进行进一步研究, 再次验证该方法的检出限能否达到文献报道的水平。另一方面, 由于铊是一种低温元素, 在样品分解的过程中很容易挥发, 导致含量降低。在以往的分析方法中, 一般都采用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$ 的三酸溶解法。经过对溶解方法的进一步研究, 发现采用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$

收稿日期: 2018-11-23; 修回日期: 2019-02-23

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费(201211081)

作者简介: 焦圣兵(1976-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事地质样品分析测试方法的研究工作。Email: 29341361@qq.com

通讯作者: 徐进力(1982-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事地球化学样品配套分析方法的研究工作。Email: 80368070@qq.com

分解样品,能得到更好的方法精密度。因此,为了确定元素铊的样品分解方法、吸附体系、方法检出限,有必要做更加详细的研究。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

ZEE nit600 型原子吸收分光光度计:德国耶拿仪器有限公司。

仪器工作参数:① 光谱参数:波长(276.8 nm),灯电流(7.0 mA),狭缝宽度(0.8 nm)。② 石墨炉升温程序:干燥温度 95 ℃(15 s)→100 ℃(10 s)→110 ℃(5 s),灰化温度 650 ℃(10 s),原子化温度 1600 ℃(3 s),除残温度 2300 ℃(3 s)。

1.2 主要试剂

标准储备液:1 mg/mL(国家有色金属及电子材料分析测试中心配制);HCl、HNO₃、HClO₄、H₂SO₄、HF、H₂O₂ 均为优级纯(北京化工厂);铁盐溶液 10 g/L:用优级纯的 FeCl₃ 配制;去离子水:自制,电阻率为 18 MΩ·cm;聚氨酯泡塑:每块约 0.2 g,用 5% 的 HCl 浸泡约 30 min,然后洗净待用。国家一级地球化学标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

1.3 样品溶液的制备

称取 0.1000 g 样品于 50 mL 的聚四氟乙烯烧杯中,加少量去离子水润湿样品,并依次加入 5.0 mL HNO₃、5.0 mL HF 和 1.0 mL H₂SO₄,将烧杯置于电热板上,低温加热至硫酸白烟冒尽。冷却后加入 5.0 mL 浓王水,并低温加热至固体盐类溶解完全(无气泡产生)。用约 10 mL 去离子水冲洗杯壁,取下并转移至洗净的 250 mL 三角瓶中,加入去离子水定容至约 100 mL,加入新配置的 FeCl₃ 溶液 2.0 mL 和 H₂O₂ 1.0 mL,三角瓶加盖置于振荡器中振荡 1.0 h。取出

泡塑用去离子水洗净挤干,放入盛有 5.0 mL 去离子水的普通玻璃比色管中,泡塑用玻璃棒送至液面以下并挤压赶走泡塑中的空气,将比色管放入 100℃ 的沸水浴中保持 20 min,趁热取出泡塑,待溶液冷却至室温,加入一滴 HNO₃,摇匀,待测。

2 结果与讨论

2.1 仪器参数对测定结果的影响

在石墨炉原子吸收测定过程中,仪器中所要采用的灯电流、通带宽度以及灰化温度和原子化温度等条件都会对仪器的灵敏度及测定精密度产生一定的影响。当然,对于不同的仪器,最优化参数设定也会有所不同。笔者应用 ZEE nit600 型石墨炉原子吸收分光光度计(德国耶拿公司)对仪器的条件参数进行研究,得到最优的测定条件。

2.1.1 空心阴极灯电流

灯电流是原子吸收仪器比较重要的一个参数。在一定范围内增大灯电流,可以增强辐射强度,提高信背比,但灯电流过高,会使溅射加剧,灯内原子密度过大,共振变宽,甚至会产生自吸,且灯的使用寿命变短;灯电流过小,会使光强度减弱,信背比下降,且空心阴极灯放电不稳定。试验中选择测定标准溶液(10 μg/L)和样品空白溶液的吸光度,灯电流的试验范围为 3.0~10.0 mA,间隔为 1.0 mA,观察不同灯电流时光电倍增管负高压和溶液吸光度的变化。

结果表明(图 1):随着灯电流的增加,溶液的吸光度和仪器的负高压呈现负相关,都呈现降低的趋势;而空白溶液的吸光度也随之降低,当灯电流增大到 7.0 mA 时,空白样基本为最小值。综合实验结果,在信背比满足测试要求的条件下,尽量选择较低的灯电流,实验中设定灯电流为 7.0 mA。

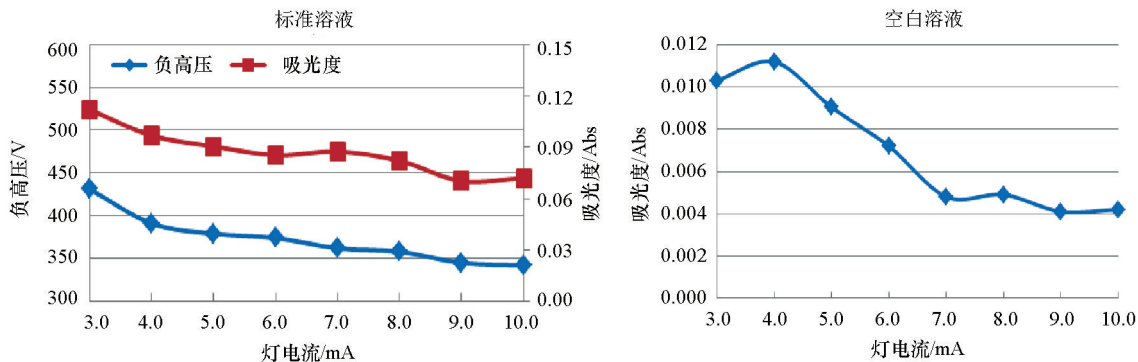


图 1 灯电流对吸光度和负高压的影响

Fig.1 Effect of lamp current on absorbance and negative high pressure

2.1.2 通带宽度

通带宽度的选择要考虑两方面因素:一方面要求较高的光通量,因而具有较好的信噪比;另一方面要求谱线能分开到一定程度,以防止检测器测得的信号大于应测得的信号。

图 2 结果表明:通带宽度的变化基本不影响溶液的吸光度,只是影响到光电倍增管的负高压;通带宽度的增加,可以降低空白溶液的吸光度。因此,综合考虑,设定仪器的通带宽度为 0.8 nm。

2.1.3 灰化温度和原子化温度

灰化温度又称分解温度,是原子吸收光谱法中一个重要阶段,是为了破坏和蒸发除去试样中的基体,尽量将共存组分和待测元素分开,减少共存物和背景吸收的干扰的石墨炉所需达到的最高温度;原子化温度是原子吸收光谱分析法将试样中待测元素转变为中性自由原子时所需的最低温度。因此,为了保证待测元素不挥发损失,灰化温度应尽可能高一些,同时,如果需要可以合理的加入基体改进剂,提高灰化温度和测定灵敏度;而原子化温度在满足灵敏度的条件下应尽可能低一些,可以延长石墨管的使用寿命。

图 3 结果表明:增敏剂抗坏血酸(Vc)的加入,

不仅提高了 Tl 的吸光度。同时将 Tl 的最高灰化温度从 550 ℃ 提高到 650 ℃,有助于减小基体的干扰;原子化温度试验结果说明,当温度达到 1 300℃ 时, Tl 基本可以被原子化完全,但是 Tl 的原子化温度过低,铊的吸收谱图会产生拖尾现象,因此可以将 Tl 的原子化温度适当提高到 1 400 ℃。

抗坏血酸增敏可能有两方面的原因,一是元素 Tl 在溶液中是以离子(Tl^{+})的形式存在,而抗坏血酸具有还原性,当抗坏血酸和溶液在石墨管中混合后, Tl^{+} 在高温下被还原为原子状态,原子的数目会大量增加。当有辐射通过自由原子蒸气时,原子就要从辐射场中吸收能量,产生共振吸收,电子由基态跃迁到激发态,同时伴随着原子吸收光谱的产生,原子数目的增加会产生更多的原子吸收,使得仪器的灵敏度提高。另一方面,Tl 和抗坏血酸在高温状态下形成络离子,络离子的产生也可能会产生增敏效应。灰化温度和原子化温度试验结果表明,增敏剂抗坏血酸的加入使得元素 Tl 的灵敏度(吸光度)增加,同时也提高了 Tl 的灰化温度,尽可能将测定溶液中复杂的基体成分去除,减少共存物和背景吸收的干扰^[18],从而提高分析数据的质量。

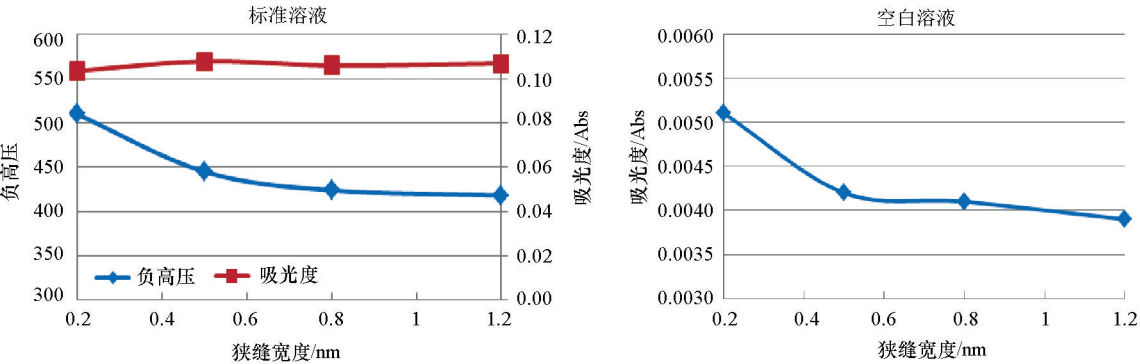


图 2 通带宽度对吸光度和负高压的影响

Fig.2 Effect of passband width on absorbance and negative high pressure

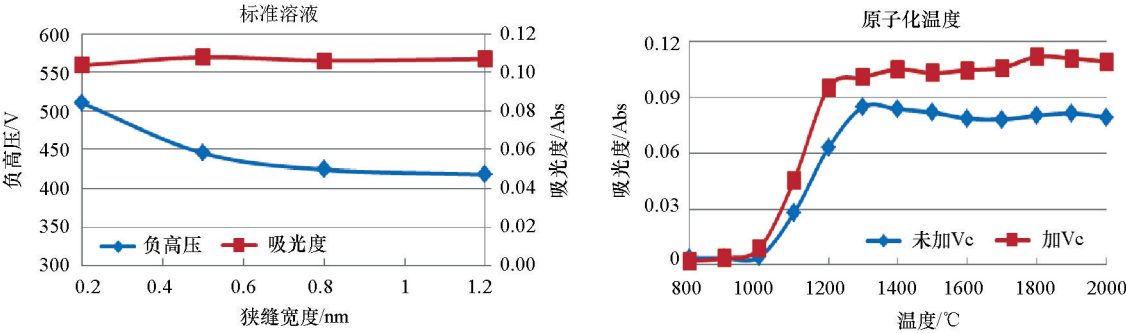


图 3 Tl 的灰化温度和原子化温度结果

Fig.3 Results of ashing temperature and atomization temperature of Tl

2.2 样品分解方法

由于 Tl 是低温元素,不同的消解方式易造成对样品的挥发损失,实验中选择两种不同的样品消解方法: $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HClO}_4$ 和 $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 分解了 3 个国家一级标准物质 GBW07103(岩石 GSR1)、GBW0707303a(水系沉积物 GSD3a)、GBW07456(土壤 GSS27),每个样平行 7 份,对比两种消解方法的准确度和精密性。结果表明(图 4): $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 消解体系下样品测定结果的准确度和精密性均优于 $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HClO}_4$ 测定结果,因此实验选择 $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 分解样品,也说明在 H_2SO_4 的存在下 Tl 不易挥发损失。

2.3 吸附体系的研究

一般情况下泡塑对 Tl^{3+} 的吸附率远远大于 Tl^+ ,泡塑吸附体系的条件决定着泡塑吸附率。因此,在吸附体系中需要加入一定量的氧化剂将 Tl^+ 氧化为 Tl^{3+} ,才能使泡塑的吸附效果达到最佳状态。试验中选择王水体系并加入一定量的氧化剂 Fe^{3+} 和

H_2O_2 ,通过正交试验的方法,考查 Fe^{3+} 和 H_2O_2 加入量对泡塑吸附率的影响;确定了 Fe^{3+} 和 H_2O_2 的加入量后,再试验王水浓度(V/V)对泡塑吸附率的影响。

试验结果表明(图 5):加入单一的氧化剂 Fe^{3+} 或 H_2O_2 ,样品的回收率远低于两种氧化剂同时加入时样品的回收率,从数据可以看出,当两者加入量(mL)为 1+5、2+1、2+5 时,样品回收率达到最大值。由于地质样品被酸分解后一般都含有 Fe^{3+} ,试验中可以选择加入少量的 Fe^{3+} ,而 H_2O_2 的加入量要偏大一些。因此,试验选择加入 H_2O_2 和 FeCl_3 的量为 2.0 mL 和 1.0 mL;另一方面,王水浓度对样品的回收率有很大的影响,王水浓度过高,导致样品的回收率急剧下降,因此实验应选择较低的王水浓度 1%~5%。

Tl 在确定最佳的吸附体系中,需要振荡吸附。对于振荡的时间也进行了试验,试验结果表明,当振荡时间达到 30 min 后,Tl 可以被吸附完全。

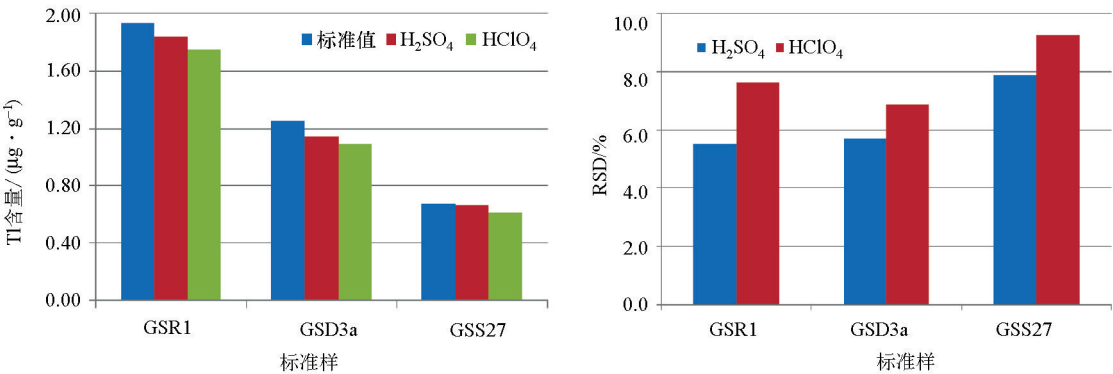


图 4 样品分解方法对 Tl 测定结果的影响

Fig.4 Effect of sample decomposition method on Tl measurement results

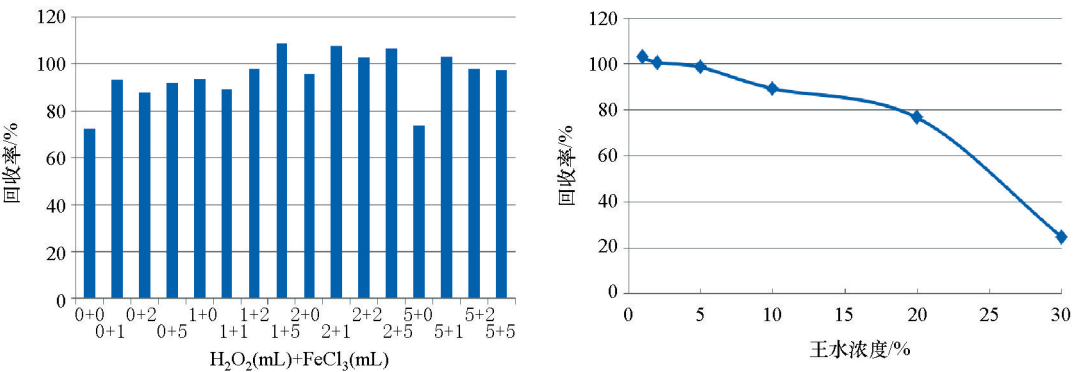


图 5 吸附体系对样品回收率的影响

Fig.5 Effect of adsorption system on sample recovery

2.4 干扰元素的研究

由于测定的 Tl 是从样品中分离富集出来的,在分离富集阶段并不是所有的元素都可以被泡塑吸附,而且被吸附的元素也不是完全都能被去离子水再次解脱。因此,对分离富集后的样品溶液用 ICP-MS 和 ICP-OES 进行测定,结果表明基体元素基本被分离完全,对 Tl 的测定将不会产生影响。

3 方法的质量参数

3.1 方法检出限

按照样品分解步骤制备 12 个空白溶液,随同样品分析步骤,测定空白溶液的浓度值,并计算标准偏

差(σ),以 3 倍标准偏差计算,同时考虑样品稀释倍数,得出方法检出限(表 1)。

3.2 精密度和准确度

选择国家一级地球化学标准物质制备成的样品溶液 8 个做 12 次重复分析,计算方法精密度和准确度。结果表明(表2),该方法精密度在5.49%~13.42%,准确度 $|\Delta\lg C|$ 在 0.00~0.05。其中 GBW07104 和 GBW07309 的精密度为 13.42%和 10.98%,测定精密度较差,一是由于这两个样品的含量较低,稀释倍数较大造成的;另一方面是由于仪器本身的缺陷,石墨炉原子吸收中的石墨管耐酸性较差,测定酸性介质的样品时造成仪器本身稳定性会变差,因此,测定样品结果的精密度>10%是可能存在的。

表 1 本次测试方法的检出限
Table 1 Detection limit of the method

| 样品号 | 空白样 | | | | | | | | | | | | 标准偏差 | 检出限 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | | |
| 测定值/ 10^{-6} | 0.005 | 0.004 | 0.014 | 0.005 | 0.011 | 0.018 | 0.005 | 0.004 | 0.005 | 0.004 | 0.008 | 0.005 | 0.005 | 0.015 |

表 2 8 份标准物质样品溶液的 Tl 含量及其精密度和准确度统计
Table 2 The precision and accuracy of Tl content of standard substance sample solutions

| 样品号 | 标准物质(GBW) | | | | | | | |
|---------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 07103 | 07104 | 07402 | 07446 | 07454 | 07309 | 07310 | 07336 |
| 1 | 1.75 | 0.17 | 0.51 | 0.56 | 0.50 | 0.46 | 0.19 | 1.16 |
| 2 | 1.62 | 0.18 | 0.56 | 0.49 | 0.56 | 0.47 | 0.19 | 0.98 |
| 3 | 1.82 | 0.17 | 0.54 | 0.60 | 0.53 | 0.45 | 0.22 | 0.95 |
| 4 | 1.54 | 0.16 | 0.54 | 0.50 | 0.63 | 0.41 | 0.18 | 1.06 |
| 5 | 1.81 | 0.19 | 0.62 | 0.57 | 0.50 | 0.51 | 0.22 | 0.96 |
| 6 | 1.56 | 0.13 | 0.55 | 0.47 | 0.53 | 0.53 | 0.21 | 1.10 |
| 7 | 1.71 | 0.22 | 0.58 | 0.55 | 0.61 | 0.47 | 0.19 | 1.13 |
| 8 | 1.83 | 0.16 | 0.54 | 0.53 | 0.65 | 0.41 | 0.20 | 1.07 |
| 9 | 1.69 | 0.19 | 0.56 | 0.54 | 0.54 | 0.55 | 0.23 | 0.98 |
| 10 | 1.95 | 0.14 | 0.60 | 0.49 | 0.59 | 0.52 | 0.19 | 1.00 |
| 11 | 1.81 | 0.18 | 0.55 | 0.60 | 0.63 | 0.42 | 0.21 | 1.08 |
| 12 | 1.76 | 0.18 | 0.53 | 0.55 | 0.66 | 0.55 | 0.18 | 1.07 |
| 平均值 | 1.74 | 0.17 | 0.56 | 0.54 | 0.58 | 0.48 | 0.20 | 1.04 |
| 标准偏差 | 0.12 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.06 | 0.05 | 0.02 | 0.07 |
| RSD/% | 6.90 | 13.42 | 5.49 | 7.98 | 9.75 | 10.98 | 8.35 | 6.76 |
| 标准值 | 1.93 | 0.16 | 0.62 | 0.51 | 0.59 | 0.49 | 0.20 | 1.05 |
| $\Delta\lg C$ | -0.05 | 0.03 | -0.05 | 0.02 | -0.01 | -0.01 | 0.00 | 0.00 |

注:样品中 Tl 含量单位为 10^{-6}

4 结语

试验优化了石墨炉原子吸收光谱法测定铊的最佳光谱条件,确定了铊的吸附体系和解脱体系,并对铊的解脱液进行 ICP-MS 和 ICP-OES 测定,证明吸附后的解脱液中基体元素基本被分离,在石墨炉测定铊

的过程中,基体元素不会对铊产生光谱干扰。通过对该方法的质量参数的测定,验证了方法的检出限水平能达到 10^{-9} 级,和文献中大部分报道的数据基本保持一致。通过对国家一级标准物质的分析,验证了方法的可靠性,说明该方法可以为勘查地球化学提供更高质量的分析数据。

参考文献 (References):

[1] 卢荫麻,王春风. 塞曼效应无火焰原子吸收光谱法连续测定地球化学样品中微量铊和铟[J]. 物探与化探, 1993, 16(4):304-312.

Lu Y X, Wang C F. Continuous determination of trace Tl and In geochemical samples by Flameless Atomic Absorption Spectral Method of Zeeman Effect [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 1993, 16(4): 304-312.

[2] 孙晓玲,胡瑞莲,张勤,等. 泡沫塑料吸附—石墨炉原子吸收法测定地质物料中痕量 Tl [J]. 光谱实验室, 1997, 2(14): 71-75.

Sun X L, Hu R L, Zhang Q, et al. Determination of trace Thallium in geological materials by GFAAS after preconcentration by polyurethane foam[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 1997, 2(14): 71-75.

[3] 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, ZhouU 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.

[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]. PTCA(PART B; CHEM. ANAL, 2011, 47(3): 333-335.

[5] 姚坚,金琴芳. 火焰原子吸收光谱法连续测定废水中的银和铊[J]. 污染与防治技术, 2012, 25(1): 50-54.

Yao J, Jin Q F. Determination of silver and Thallium in wastewater by Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Pollution control technology, 2012, 25(1): 50-54.

[6] 王龙山,高登峰,牟乃仓,等. 聚氨酯泡塑富集—石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤样品中的痕量铊[J]. 陕西地质, 2008, 26(2): 103-108.

Wang L S, Gao D F, Mu N C, et al. Determination of trace Thallium in soil samples by GFAAS with polyurethane foam[J]. Geology of Shanxi, 2008, 26(2): 103-108.

[7] 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.

[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): 1675-1679.

Li F, Wu W Q, Xie X Y, et al. Determination of trace amount of Thallium in potable water by GFAAS with Ion-Exchange Separation [J]. PTCA (PART B; CHEM. ANAL, 2015, 51(12): 1675-1679.

[9] 鲁青庆. 石墨炉原子吸收法测定有色冶炼环境水样中痕量铊[J]. 湖南有色金属, 2018, 34(1): 75-80.

Lu Q Q. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for determination of Thallium in Lead and Zinc melted industry waste water[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2018, 34(1): 75-80.

[10] 周乐舟,付胜,余克平,等. 氧化石墨烯/硫杂杯芳烃复合材料富集分离—石墨炉原子吸收法测定痕量铊[J]. 分析测试学报, 2013, 32(10):1242-1246.

Zhou L Z, Fu S, Yu K P, et al. Determination of trace Thallium by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after preconcentration with Graphene Oxide/Thiacalixarene composites material[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(10):1242-1246.

[11] 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 bt inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(4): 50-53.

[12] 胡芳,黄慧敏,禹颖,等. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中痕量铊的方法研究[J]. 广州化学, 2016, 41(6): 42-45.

Hu F,Huang H M,Yu Y,et al.Research of trace Thallium in soil by ICP-MS[J]. Guangzhou Chemistry, 2016, 41(6): 42-45.

[13] 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.

[14] 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铊[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 430-433.

Xu J L, XiIn 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.

[15] 孙朝阳,董利明,贺颖婷,等.电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铈镓铈铟铊时的干扰及其消除方法[J].理化检验:化学分册,2016,52(9):1026-1030.

Sun C Y, Dong L M, He Y T, et al. Elimination of interference in ICP-MS determination of Sc, Ga, Ge, In, Cd and Tl in geological samples[J]. PTCA (PartB;CHEM.ANAL), 2016, 52(9): 1026-1030.

[16] Dadfarnia S, Assadollahi T, Haji Shabani A M. Speciation and determination of thallium by on-linemicrocolumn separation/preconcentration by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using immobilized oxine as sorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148: 446-452.

[17] Dadfarnia S, Assadollahi T, Haji Shabani A M. On-line preconcentration of ultra-trace thallium(I) in water samples with titanium dioxide nanoparticles and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2012; 1-7.

[18] 邢夏,徐进力,陈海杰,等.抗坏血酸为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定金矿区植物样品中的痕量金[J]. 岩矿测试,2015,

| | |
|--|---|
| 34(3):319–324. | Absorption Spectrometry with ascorbic acid as the matrix modifier |
| Xling X, Xu J L, Chen H J, et al. Determination of trace gold in | [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(3): 319–324. |
| plant samples from a gold mining area by Graphite Furnace Atomic | |

The determination of trace thallium in soil by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) using ascorbic acid as a sensitizer

JIAO Sheng-Bing¹, HU Meng-Ying^{2,3}, DU Xue-Miao^{2,3}, XU Jin-Li^{2,3}

(1. Regional Geology Survey Institute of Hebei Province, Langfang 065000, China; 2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 3. UNESCO International Centre on Global-Scale Geochemistry, Langfang 065000, China)

Abstract: A method for the pretreatment and determination of trace thallium in soil by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) with mixed acids sample digestion system was established. In this study, the authors investigated the optimum instrumental conditions for the determination and optimized the concentration and volume of the matrix modifier, adsorption-desorption system, adsorption acidity and the oscillation time. The detection limit was 0.015×10^{-6} , and the relative standard deviation was from 5.49% to 13.42%. The method was verified by National Standard Reference Material and the results were accurate and reliable.

Key words: thallium; Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS); ascorbic acid; geochemical samples

(本文编辑:蒋实)